Über die Darstellung
von
amorphem Silicium, Siliciumsulfid, Siliciumchlorid und von Sulfosilikaten.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE
DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT
DER
UNIVERSITÄT ROSTOCK
VORGELEGT
VON
VON HAASY.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

BERLIN,
M. Driesner, Klosterstr. 50.
1899.

Referent: Prof. Dr. Michaëlis.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Auf Veranlassung und Unterstützung des Herrn Geh. Hofrat Professor Dr. Hempel ist die im Nachfolgenden mitgeteilte Arbeit unternommen worden, um die Konstitution der bei hüttenmännischen Betrieben auftretenden Schlacken aufzuklären. Sehr viele Schlacken haben die Eigentümlichkeit, beim Zusammenkommen mit flüssigem oder dampfförmigem Wasser Schwefelwasserstoff zu entwickeln. Diese Eigenschaft ist in vieler Beziehung rätselhaft, da nach der gewöhnlichen Annahme Schwefelcalcium in den Schlacken enthalten sein soll und dieses an sich — zufolge der Untersuchungen, welche über das Verhalten der Sodarückstände vorliegen — erst nach mannigfachen Umsetzungsvorgängen die Eigenschaft erlangt, sich mit Wasser zu zersetzen.

Von dem Gedanken ausgehend, dass möglicherweise Sulfosilikate in den Schlacken enthalten sein könnten, sind diese Verbindungen von mir dargestellt worden. Hierbei wurde es nötig, die Darstellungsmethoden des amorphen Siliciums und des Siliciumsulfids einem eingehenden Studium zu unterwerfen. Es stellte sich dabei heraus, dass die in der Litteratur angegebenen Methoden zur Darstellung des amorphen Siliciums der Natur der Versuchsanordnung nach entweder nur in sehr kleinem Massstab ausgeführt werden können oder schlechte Ausbeuten ergeben. Aus diesem Grunde habe ich eine Methode ausgearbeitet, welche bequem eine grössere Menge von amorphem Silicium herzustellen gestattet, mittelst der es dann möglich war, die Darstellung des Siliciumsulfids und der Sulfosilikate zu unternehmen.

I. Darstellung von amorphem Silicium.

Die in der Litteratur angegebenen Methoden sind folgende:

1. Methoden von Berzelius[1]):

a) Man leitet Chlorsiliciumdampf über Kalium, das in einer Kugelröhre erhitzt wird.

b) Man leitet Kieselfluorwasserstoffgas über in einer Glasröhre erhitztes Kalium.

c) Man glüht in einem Glas- oder besser Eisenrohr ein Gemisch von 8—9 Teilen Kalium mit 10 Teilen Kieselfluorkalium.

Es ist leicht einzusehen, dass sich nach diesen Methoden nur kleine Quantitäten von Silicium erreichen lassen, da einerseits die Anwendung von Glasröhren nur die Benutzung von sehr wenig Substanz gestattet, andererseits bei der letzten Reaktion die dabei frei werdende Wärmemenge so gross ist, dass bei Verwendung grösserer Massen stets ein grosser Teil des Reaktionsgemisches herausgeworfen wird.

2. Methode von Wöhler[2]):

Man mischt Natriumsiliciumfluorid mit etwa gleich viel geglühtem Kochsalz und fügt Natrium, in kleine Stücke geschnitten, hinzu. Das so in einer verschliessbaren Flasche vorgerichtete Gemenge wird in einen schon vorher zum schwachen Glühen erhitzten hessischen Tiegel geschüttet, welcher dann sofort bedeckt und noch einige Zeit bis zur Beendigung der Reaktion im Glühen erhalten wird. Nach dem Erkalten wird die geschmolzene braune Masse zur Entfernung von Natriumfluorid wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht und das so gewonnene Silicium zuletzt noch mit wässeriger Flusssäure behandelt.

Die Prüfung dieses Verfahrens zeigte, dass das Gemenge von $Na_2 Si Fl_6$, Na Cl und Na nicht innig genug gemischt werden kann, da das Natrium sich nicht ohne grosse Ver-

[1]) Lehrbuch der Chemie; Gilb. Ann. 36 pag. 89; Ann. Phys. 1 pag 169, 2 pag. 20; J. B. Berz. 4 pag.

[2]) Ann. Chem. 104 pag. 107. J. B. 1857 pag. 159.

luste in fein verteilten Zustand bringen lässt. Beim Eintragen und nachherigen Glühen des Gemisches verbrennt nachträglich ein grosser Teil des gebildeten Siliciums. Die Reinigungsmethoden sind sehr zeitraubend und gestalten sich in der Praxis sehr umständlich, da man sehr lange auskochen muss, um zu einem einigermassen reinen Präparat zu kommen.

3. Methode von Gattermann[1])-Winkler[2]).

Amorphes Silicium wird durch Erhitzen eines Gemisches von möglichst reinem ganz fein zerriebenen Quarzsand mit Magnesiumpulver erhalten, entsprechend der Gleichung:

$$Si\,O_2 + 2\,Mg = Si + 2\,Mg\,O$$

Nach den Untersuchungen von Winkler ist es dabei ratsam, etwas Quarzsand im Überschuss zu lassen oder Magnesia beizumischen und die Erhitzung bei möglichst hoher Temperatur vorzunehmen, da beides die Bildung von Siliciummagnesium verringert.

Aus dem Reaktionsprodukt kann Silicium durch Umschmelzen mit Zink direkt krystallinisch erhalten werden, oder aber es wird behufs Entfernung von Mg und Mg O in konzent. Salzsäure eingetragen, wobei sich Wasserstoff und Siliciumwasserstoff entwickelt und der Rückstand dann nur noch aus Geuthers Siliciumoxid, Kieselsäure (und vielleicht auch kieselsaurer Magnesia) besteht. Der Rückstand wird mit Flusssäure digeriert, schliesslich mit Wasser gewaschen und ev. noch im Wasserstoffstrom ausgeglüht, da, wie schon Berzelius nachgewiesen hat, die Bildung eines Siliciumhydrürs beim Eintragen von Siliciummetallen in $H_2\,O$ nicht ausgeschlossen ist.

Die Reinigung des gebildeten Siliciums war besonders infolge des Überschusses von Quarzsand sehr schwierig und zeitraubend; ausserdem ist die Bildung von Siliciummagnesium nicht ganz zu vermeiden.

Versucht man Silicium nach diesem Verfahren darzustellen, so erhält man unter Aufwand von sehr viel Zeit unverhältnismässig geringe Ausbeuten.

---

[1]) Ber. 22 pag. 186.
[2]) Ber. 23 pag. 2652.

4. Methode von Warren[1]):

Man leitet Fluorsilicium über erhitztes Magnesium, wodurch Silicium und Fluormagnesium gebildet wird.

Auch nach diesem Verfahren lassen sich keine guten Ausbeuten erzielen. Denn das gebildete Reaktionsgemisch schützt einen Teil des Magnesiums vor der weiteren Einwirkung des Fluorsiliciums. Ausserdem ist auch hierbei die Entstehung von Siliciummagnesium nicht ganz zu verhindern, ein Umstand, welcher die Ausbeute noch mehr verringert.

5. Methode von de Chalmot[2]):

Man reduziert Kieselsäure oder Silikate bei Anwesenheit von Kupfer, wobei sich eine krystallinische Verbindung von freiem Kupfer, freiem krystallisiertem Silicium und von einem Kupfersilicid von der Formel Cu_2 Si bildet. Erhitzt man die fein gepulverte Verbindung mit einer auf den Kupfergehalt berechneten Menge Schwefel auf 250—300 °C so vereinigt sich der Schwefel mit dem Kupfer und der grösste Teil des mit demselben verbunden gewesenen Siliciums scheidet sich in Form eines schwarzbraunen, amorphen Pulvers ab. Das Reaktionsprodukt wird mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Unveränderter Schwefel wird durch Schwefelkohlenstoff, Kieselsäure durch digerieren mit Flusssäure entfernt. Der erhaltene Rückstand ist ein Gemenge von krystallisiertem und amorphem Silicium.

Da über die Art, wie die Reduktion der Silikate resp. Kieselsäure ausgeführt werden sollte, keine Angaben vorlagen, wurde von einer Durchführung bezw. Prüfung dieser Methode abgesehen.

6. Methode von St. Claire-Deville[3]):

Man lässt in einem rotglühenden Porzellanrohr auf Natrium, das sich in einem Schiffchen befindet, Chlorsilicium oder Fluorsilicium einwirken und wäscht den erhaltenen Rückstand mit Wasser.

Aus der Natur der Anordnung ist zu ersehen, dass dies keine Darstellungsart für grössere Quantitäten ist. Im

[1]) Chem. News 58 pag. 215.

[2]) C. Bl. 1898 II pag. 1145.

[3]) Ann. ch. phys. [3] 49 pag. 66; J. B. 1856 pag. 347.

übrigen haben spätere Versuche ergeben, dass Deville kein reines Silicium unter den Händen gehabt hat.

Von den oben genannten Darstellungsarten wurden 2, 3 und 4 durchprobiert und lieferten aus den schon erwähnten Gründen unbefriedigende Resultate. Ich war deshalb genötigt, mich nach weiteren Methoden umzusehen resp. die alten so zu modifizieren, dass sie den an sie gestellten Anforderungen entsprachen.

A. Modifikation der Wöhler'schen Methode.

Zuerst versuchte ich durch Abänderung der Wöhler'schen Methode den Übelstand des Verbrennens von Silicium während der Darstellung zu vermeiden. Dies schien erreichbar, wenn die Reduktion des Kieselfluornatriums durch Natrium statt in einem Tiegel in einer Verbrennungsröhre durchgeführt würde, die an einem Ende geschlossen und am anderen zu einer feinen Spitze ausgezogen ist. Hierbei wäre dann der Luftzutritt zum Reaktionsgemisch schon ungleich beschränkter als beim Arbeiten im Tiegel; ausserdem würde die Luft eine viel geringere Angriffsfläche finden als bei letzterem, da der Querschnitt wesentlich kleiner ist.

Um eine weitergehende Zerkleinerungs- und damit Mischungsfähigkeit des Natriums zu erreichen, wurde dasselbe unter Xylol geschmolzen und dann bis zum Erkalten durchgeschüttelt. Dieses gekörnte Natrium wurde in einer an einem Ende zugeschmolzenen Verbrennungsröhre unter Xylol mit Hilfe eines Eisendrahtes mit der erforderlichen Menge Kieselfluornatrium gemischt; nach dem Mischen wurde das Xylol abgegossen und das freie Ende der Röhre zu einer feinen Spitze ausgezogen. Die Erhitzung der so vorbereiteten Röhre erfolgte in einem Verbrennungsofen. Schon bei relativ niederer Temperatur trat eine so heftige Reaktion ein, dass die Glasröhre mit einer gelinden Explosion zersprang. Hierzu scheint auch das dem Gemisch noch anhaftende Xylol mitgewirkt zu haben.

Auf Grund dieser Erfahrungen wurden beim nächsten Versuch zwei Abänderungen getroffen.

Erstens wurden Kieselfluornatrium und Natrium nicht mehr gemischt, sondern nach dem Augenmass quantitativ

in abwechselnden Lagen in der unten zugeschmolzenen Verbrennungsröhre eingestampft. Das Gewicht einer Natriumschicht betrug ca. 0,25 gr. Zweitens glaubte ich der Reaktion dadurch ihre Heftigkeit zu nehmen, dass ich nicht die ganze Röhre auf einmal, sondern partiell d.h. schichtenweise von vorn nach hinten erwärmte. Die Reaktion verlief nach Erwarten, nur war sie immer noch sehr heftig. Dieses Verfahren dürfte sich daher zur raschen Darstellung kleiner Quantitäten Siliciums sehr gut eignen, nicht aber für grössere Mengen.

B. Modifikation der Deville'schen Methode.

Nachdem die vorigen Versuche gezeigt hatten, dass auf dem eingeschlagenen Wege eine lukrative Methode sich kaum ausfindig machen liess, versuchte ich durch Einwirkung eines gasförmigen Körpers auf Natrium das vorgesteckte Ziel zu erreichen.

Warren reduzierte Fluorsilicium mittelst Magnesium. Hierbei hatte sich aber der schon oben erwähnte Übelstand der unvollständigen Ausnutzung des Magnesiums infolge seiner Schwerschmelzigkeit herausgestellt.

Deville reduzierte das Fluorsilicium durch Natrium. Dieses letztere Verfahren schien sehr geeignet, da man Fluorsilicium leicht ohne nennenswerte Kosten in beliebiger Quantität herstellen kann und ausserdem das Natrium dem Magnesium gegenüber den Vorzug der leichteren Schmelzbarkeit und Billigkeit besitzt.

1 Darstellung des Si-haltigen Reaktionsgemisches.

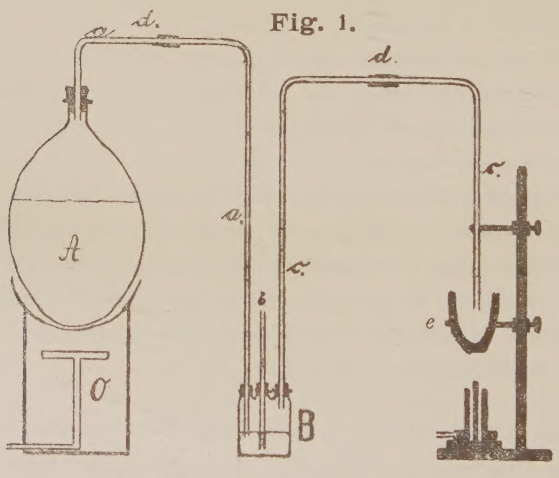
Die Überlegung, dass das Silicium wahrscheinlich um so reaktionsfähiger ist, bei je niederer Temperatur es entsteht, liess mich den ersten diesbezüglichen Versuch beim Schmelzpunkt des Natriums vornehmen. Fluorsilicium wurde hierbei in mässiger Geschwindigkeit durch unter Xylol geschmolzenes Natrium geleitet. Es trat aber selbst nach $^1/_2$stündiger Dauer des Versuchs keine Umsetzung ein. Die Reaktionstemperatur war also hierbei nicht erreicht worden.

Um nun die Temperatur beliebig steigern zu können, wurde ein Stückchen Natrium in eine Verbrennungsröhre

gebracht, Fluorsilicium darüber geleitet und die Erwärmung mit einem Bunsenbrenner vorgenommen. Bei noch relativ niederer Temperatur (ca. 400—500°) trat schon Reaktion unter Glüherscheinung ein. Die gebildete tiefbraune Reaktionsmasse aber blähte sich derart auf, dass sie die Röhre verstopfte.

Aus diesem Umstand ergab sich die Anforderung, diese leicht einzuleitende Umsetzung in einem anderen Gefäss, das kein Verstopfen zulässt, vorzunehmen. Hierfür schien am geeignetsten ein gewöhnlicher eiserner Tiegel zu sein — wegen der bei der Reaktion eintretenden grösseren Temperaturschwankungen wurde von der Verwendung gläserner oder thönerner Gefässe ganz abgesehen —, wobei es nur darauf ankam, mit Hilfe eines kräftigen $SiFl_4$ Stromes die Luft aus dem eigentlichen Reaktionsraum möglichst auszuschliessen, wie dies aus folgender Anordnung (Fig. 1) hervorgeht:

Fig. 1.



In dem Glasballon A, welcher in einem Sandbad auf dem Ofen O stand, wurde aus Flussspath, getrocknetem weissem Sand und roher konzentrierter Schwefelsäure Fluorsilicium entwickelt. Dasselbe ging durch die doppelt gebogene Glasröhre a in die Woulff'sche Flasche B und von hier weiter durch die doppelt gebogene Glasröhre c in den Eisentiegel C. In B war Quecksilber, in welches a gerade so weit eintauchte, um noch die Stromstärke beurteilen zu lassen. c ragte bis in die Mitte des Tiegels hinein. Bei

d und d_1 waren Gummiverbindungen angebracht, welche die Zerbrechlichkeit der doppelt gebogenen Glasröhren verringern sollten.

Nachdem der Eisentiegel mit einem Bunsenvierbrenner am Boden zur schwachen Rotglut erhitzt und mit Fluorsilicium gefüllt war, wurde ein Stückchen Natrium von Erbsengrösse in den Tiegel geworfen. Nach kurzer Zeit trat Reaktion unter Feuererscheinung ein. Erst als dieselbe vollkommen vorüber war, wurde das nächste Stück Natrium zugegeben u.s.f. bis die Reaktionsmasse den halben Tiegel ausfüllte. Schliesslich wurde die Reaktionsmasse im Fluorsiliciumstrom erkalten gelassen.

Die erhaltene Reaktionsmasse hatte aber nicht die aus dem Vorversuch bekannte tiefbraune, sondern eine lichtgraue Farbe. Hieraus war zu ersehen, dass der Luftabschluss trotz des tiefen Tiegels nicht geglückt war. Der Grund hierfür ist sehr einleuchtend. Es entstehen aus einem festen und einem gasförmigen Körper zwei feste Körper, somit wird das Volumen durch die Reaktion bedeutend verkleinert. Die Umsetzung zwischen Natrium und Fluorsilicium geht aüsserordentlich rasch vor sich, so dass das im Tiegel befindliche Fluorsilicium fast momentan verbraucht wird. Natürlicherweise musste dann Luft auf das Reaktionsgemisch gesaugt werden und zwar von allen Seiten.

Der Apparat wurde deshalb in folgender Weise abgeändert, wie ihn nachstehende Skizze andeutet. (Fig. 2.)

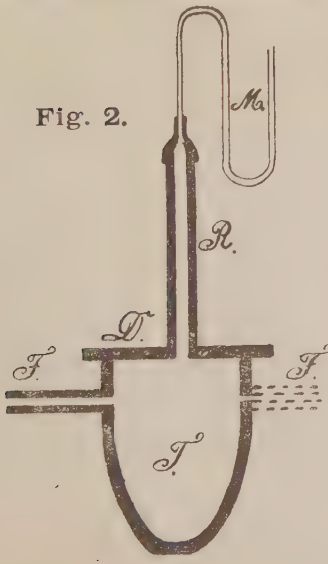


Fig. 2.

T ist ein eiserner Tiegel, auf welchem der eiserne Deckel D aufgeschliffen ist. Derselbe hat in der Mitte eine Durchbohrung, in welche das Eisenrohr R eingeschraubt ist, das mit dem Glasmanometer M endigt. F und F_1 sind in den Tiegel seitlich eingeschraubte Eisenrohre, welche zur Gaszuleitung dienen. Der Eintritt des Fluorsiliciums in den Tiegel erfolgt hierbei nicht mehr von oben, sondern

von der Seite durch F. Dadurch war die Möglichkeit gegeben, den Tiegel mit dem aufgeschliffenen Eisendeckel D zu schliessen. Um nun auch bei geschlossenem Gefäss die Reaktion verfolgen zu können, wurde das Manometer M angebracht. Als Sperrflüssigkeit in demselben diente Petroleum, das über Natrium gestanden hatte. Tritt nun die Reaktion ein, so kann die angesaugte Luft nur durch das Manometer einströmen, durch welches sie nach beendeter Reaktion vom Fluorsiliciumstrom wieder ausgetrieben wird. Mit Hilfe des Manometers ist man also im Stande, den Beginn und das Ende der Reaktion genau anzugeben, ohne den Deckel öffnen zu müssen. Zeigt das Manometer Überdruck und ist der Fluorsiliciumstrom stark im Gange, so kann der Deckel behufs Eintragens von Natrium ohne die geringste Gefahr für kurze Zeit geöffnet werden. Es wird hierbei nur das schwere Fluorsilicium ausströmen, aber umgekehrt keine Luft eintreten können.

Das heftige Anziehen der Luft bei der Reaktion sollte durch Einleiten eines für diese Umsetzung indifferenten Gases, nämlich Wasserstoff, gemässigt werden, indem derselbe erstens das verschwundene Volumen Fluorsilicium ersetzen, zweitens die Reaktion infolge der Verdünnung des Fluorsiliciums auf eine längere Zeit ausdehnen sollte. Die Eintrittsöffnung für den Wasserstoff liegt gegenüber der des Fluorsiliciums.

Die übrigen Bedingungen blieben die gleichen wie oben.

Nachdem der Tiegel zum Glühen gebracht und die Luft aus demselben durch Fluorsilicium verdrängt war, so dass schliesslich weisse Nebel beim Manometer austraten, wurde ein mittelstarker Wasserstoffstrom eingeleitet, der Deckel kurz gehoben, ein Stückchen Natrium in den Tiegel geworfen und rasch wieder geschlossen. Der Beginn und das Ende der Reaktion äusserten sich aber nur ganz undeutlich, so dass anfangs der Wasserstoffstrom verlangsamt, und als sich keine Besserung dadurch zeigte, ganz weggelassen wurde. Bei der Arbeit mit unverdünntem Fluorsilicium konnte der Eintritt und die Zeitdauer der Reaktion nach jedem Einwerfen von Natrium genau beobachtet werden. Das Eintragen von Natrium wurde so lange fortgesetzt, bis

der Tiegel mit Reaktionsgemisch angefüllt war, worauf ich denselben im Fluorsiliciumstrom erkalten liess.

Die oberen Schichten des Reaktionsgemisches, welches eine dunkelbraune ganz poröse Masse darstellte, wiesen eine viel hellere Farbe auf als die unteren. Es musste also wieder ein Teil des gebildeten Siliciums verbrannt sein. Diese Annahme wird durch folgende kurze zahlenmässige Überlegung bekräftigt.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$4\,Na + Si\,Fl_4 = 4\,Na\,Fl + Si$$

Es haben somit 92 Teile Natrium 104 Teile Fluorsilicium zur Umsetzung nötig. Verwendet man nun Natrium in Stücken von $^1/_2$ — 1 gr, wie es bei obigen Versuchen geschehen ist, so ergeben sich folgende Gleichungen:

$$92 : 104 = 0{,}5 : x;\ x \text{ rund } 0{,}6 \text{ gr}$$

$$92 : 104 = 1 : x;\ x \text{ rund } 1{,}1 \text{ gr}$$

Da nun 1 l Fluorsilicium rund 4,66 gr wiegt, so entsprechen 0,6 gr einem Volumen von $^1/_8$ und 1,1 gr einem solchen von $^1/_4$ l. Es bedürfen also 0,5 bez. 1 gr Natrium $^1/_8$ bez. $^1/_4$ l Fluorsilicium. Soll nun keine Luft auf das Reaktionsgemisch strömen können, so muss sich ein wie oben berechneter Vorrat von Fluorsilicium im Tiegel resp. in dem auf den Deckel aufgeschraubten Eisenrohr befinden. Bei Eintritt der Reaktion wird die Luft dann nur dieses ausfüllen und nicht mehr in den Tiegel dringen können. Nach der Reaktion wird sie wieder durch den von unten nach oben gehenden Fluorsiliciumstrom verdrängt.

Übrigens wurde bei der Reaktion nicht blos Luft von aussen, sondern auch Fluorsilicium aus dem Entwicklungsapparat angesaugt, was der Druckmesser der Woulff'schen Flasche deutlich anzeigte. Es strömte also in Wirklichkeit weniger Luft ein als die Berechnung, die natürlich für den ungünstigsten Fall aufgestellt sein muss, angiebt.

Um nun den Eintritt der Luft völlig zu vermeiden, wurde der Apparat in der aus nachstehender Figur ersichtlichen Weise neu zusammengestellt. (Fig. 3.)

T ist ein Eisentiegel, auf welchen der Eisenhohlkörper D von ca. $^1/_4$ l Inhalt als Deckel aufgeschliffen ist. R ist

eine rechtwinklig gebogene Eisenröhre, die mit dem Manometer M endigt. F ist das Einleitungsrohr für Fluorsilicium.

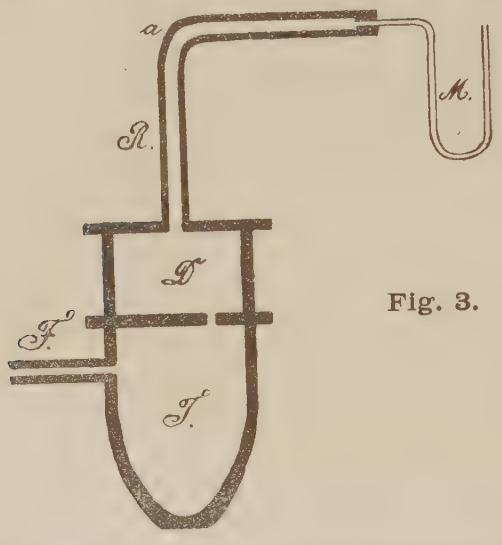


Fig. 3.

Das rechtwinklig gebogene weite Eisenrohr R muss, wenn das Fluorsiliciumreservoir D nicht nutzlos sein soll, das trichterförmige Durchreissen der plötzlich angesaugten Luft verhindern. Dieser Anforderung entspricht dasselbe insofern als

1. beim Ansaugen die Luft nach dem Passieren der engen Manometerröhre durch den Eintritt in die weite Eisenröhre plötzlich expandiert wird;

2. das bei a auftreffende Gasgemisch (Luft und Fluorsilicium) in wirbelnde Bewegung versetzt wird, wodurch die Trichterbildung unbedingt beseitigt werden muss;

3. die Luft, je näher sie dem Tiegel kommt, destomehr durch die heissen Eisenwände angewärmt und somit expandiert wird.

Die übrigen Anordnungen blieben die gleichen wie vorher, nur kam in der Woulff'schen Flasche an Stelle von Quecksilber Schwefelsäure zur Verwendung, lediglich um den Druck zu vermindern. Der Versuch wurde im Einzelnen genau so durchgeführt wie oben beschrieben.

Die so hergestellte Reaktionsmasse war ein tiefbrauner poröser Körper. Derselbe wurde auf seinen Gehalt an un-

zersetztem Natrium geprüft, indem die beim Zusammenbringen mit Wasser entwickelte Menge Wasserstoff gemessen wurde. Es ergab sich so ein Gehalt von 0,2 %. Infolge ihrer Porosität bietet also die Reaktionsmasse dem Fluorsilicium stets eine grosse Oberfläche und gestattet dadurch eine fast quantitative Ausnützung des Natriums.

2. Reinigung des Si-haltigen Reaktionsgemisches.

Das Reaktionsgemisch, das nach Angabe von Deville nur aus Fluornatrium und Silicium bestehen soll, wurde zuerst mit warmem Wasser ausgelaugt und dann zur Entfernung der Spuren von Eisen (aus dem Tiegel) mit konzentrierter Salzsäure gekocht. Spätere Versuche (Seite 40 und 42) zeigten aber, dass die Zusammensetzung dieses Rückstandes keineswegs eine so einfache ist, wie ich zuerst annahm, dass derselbe vielmehr einen schwer löslichen Bestandteil enthält, der nicht Silicium ist.

Es wurde deshalb, um Klarheit über die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches zu erhalten, der Auslaugeprozess desselben genau verfolgt. Zu diesem Zweck brachte ich 120 gr des Reaktionsgemisches in ein zu einem Knäuel zusammengebundenes Koliertuch und hing dieses in ein grosses, ca. zwei Liter fassendes mit destilliertem Wasser gefülltes Becherglas. Merkwürdigerweise konnte noch nach fünf Tagen, bei täglich zweimaligem Wasserwechsel, deutlich Schlierenbildung beobachtet werden. Wenn nun auch Fluornatrium relativ schwer löslich in Wasser ist, so hätten doch die 120 gr Substanz, die zur Verwendung gekommen waren, in dieser Zeit schon längst ausgelaugt sein müssen, wenn wirklich nur Fluornatrium aufzulösen gewesen wäre.

Diese Beobachtung führte zu der Vermutung, dass der Prozess bei dieser Art von Siliciumdarstellung wie folgt verläuft:

1. $Si\,Fl_4 + 4\,Na = Si + 4\,Na\,Fl$
2. $Si\,Fl_4 + 2\,Na\,Fl = Na_2\,Si\,Fl_6$

Fluornatrium hat die Eigenschaft, Fluorsilicium zu absorbieren. Es bildet sich dabei $Na_2\,Si\,Fl_6$.

Für diese Annahme sprach der Umstand, dass beim Glühen des Reaktionsgemisches sich ein stark saurer Geruch

nach Fluorsilicium wahrnehmen liess. Diese Thatsache erklärte die schwere Auslaugbarkeit des Reaktionsgemisches, denn im Fall 2 wäre Kieselfluornatrium, welches ein sehr schwer löslicher Körper ist, auszulaugen.

Um nun eine geeignete Reinigungsmethode zu finden, wurde versucht, ob man nicht unter Anwendung von Magnesium ein leichter auslaugbares Reaktionsgemisch bekommen könnte, da Kieselfluormagnesium in Wasser leicht löslich ist.

Der Versuch wurde nach diesen Gesichtspunkten in dem in Fig. 3 beschriebenem Apparat mit gepulvertem Magnesium durchgeführt. Die Reaktion verlief im Wesentlichen ganz gleich wie mit Natrium, nur trat sie etwas rascher ein und erstreckte sich auf eine längere Zeit.

Beim Auslaugen zeigte sich jedoch, dass nur unlösliche Verbindungen gebildet worden waren.

Es ist somit Fluormagnesium kein Absorptionsmittel für Fluorsilicium.

Nach der Erkenntnis der Art der Verunreinigung war das Nächstliegende, zu versuchen, ob sich das absorbierte Fluorsilicium durch einfaches Glühen aus dem Reaktionsgemisch austreiben liesse, worauf dann die Reinigung durch nachfolgendes Waschen mit Wasser zu folgen hätte.

Demgemäss wurde die Masse in einen Eisentiegel gebracht und darin festgeklopft, um möglichst die anhaftende Luft auszuschliessen und dadurch Verbrennen von Silicium zu vermeiden. Die Erhitzung des mit einem gut schliessenden Deckel versehenen Eisentiegels erfolgte in einem Gasofen. Die Temperatur wurde bis zur hellen Rotglut gesteigert und dieselbe während 30 Minuten beibehalten. Nach dem Erkalten zeigte es sich aber, dass die Masse immer noch stark nach Fluorsilicium roch und dass ein sehr grosser Teil des Siliciums bei dieser Operation verbrannt war.

Da der Auslaugeprozess möglicherweise durch Kochen der Fluorverbindungen mit konzentrierter Schwefelsäure erleichtert werden könnte, wobei die ersteren zerstört und in die leicht löslichen Sulfate übergeführt würden, stellte ich einen diesbezüglichen Versuch an. Es trat dabei eine derartig heftige Gasentwicklung auf, dass die aufgeblähte Masse

die Schalenwandungen überstieg. Infolgedessen wurde umgekehrt verfahren, indem ich in die heisse Schwefelsäure portionsweise das Reaktionsgemisch eintrug und so lange erhitzte, bis die Gasentwicklung aufgehört hatte. Nach dem Erkalten und Absitzen wurde die überschüssige Schwefelsäure abgegossen und der Rest zum Auslaugen in ein grosses mit destilliertem Wasser gefülltes Becherglas gespült. Die Masse blieb 6 Stunden unter häufigem Umrühren im Wasser, wurde dann abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Diese Behandlung erfuhr sowohl das Na Fl und Si enthaltende als auch das $Mg\,Fl_2$ und Si enthaltende Reaktionsgemisch.

Um festzustellen, bei welcher Temperatur das Trocknen von Silicium vorgenommen werden kann, ohne Verlust durch Verbrennung zu erleiden, wurde eine Probe (ca. 1 gr) des eben gereinigten Na-Siliciums im Wasserstoffstrom bei 150° im Glasrohr, eine zweite Probe (ebenfalls ca. 1 gr) desselben Siliciums im gewöhnlichen Trockenschrank bei 150° getrocknet. Die Wägung zeigte, dass bei beiden Versuchen ein Gewichtsverlust von 67 % resultierte. Hieraus folgt, dass das amorphe Silicium bei 150° an der Luft getrocknet werden kann, ohne dass es in wägbaren Mengen verbrennt.

Das Abrauchen mit Flusssäure bewirkte aber bei dem so gereinigten Silicium einen Gewichtsverlust von 66,3 %, zeigte also einen hohen Gehalt an Kieselsäure an. Diese Thatsache erklärte die oben beschriebene Reinigungsmethode für unbrauchbar. Es scheint die Schwefelsäure oxydierend auf das Silicium gewirkt zu haben.

Da nun die Lösungsprozesse so wenig erfolgreich waren, wurde von ihnen abgesehen und in dem Bewusstsein, dass die Fluoride sehr leicht schmelzig sind, eine Reinigung des Reaktionsgemisches durch einen Schmelzprozess angestrebt.

Die Verunreinigung durch Fluorsilicium wäre sehr leicht durch ein nochmaliges Glühen des Reaktionsgemisches mit Natrium zu beseitigen, man würde sogar dadurch ein an Silicium reicheres Produkt erhalten, wenn diese Umsetzung bei Ausschluss der Luft vorgenommen werden könnte. Dies ist nun möglich bei Gegenwart eines metallischen Lösungsmittels für Silicium z.B. Aluminium. Ist also in dem Tiegel,

in welchem das Glühen des Reaktionsgemisches mit Natrium ausgeführt werden soll, schon flüssiges Aluminium zugegen, so wird sowohl das bereits schon vorhandene als auch das aus dem absorbierten Fluorsilicium jetzt erst befreite Silicium gleich nach seinem Entstehen in das Lösungsmittel übergehen. Das beigemengte Fluornatrium, welches bei der Schmelztemperatur des Aluminiums flüssig ist, würde sich von der schweren Metallmasse mechanisch trennen, als Schlacke oben schwimmen und somit auch noch den Metallregulus vor der Berührung mit Luft schützen. Dieser Vorgang würde selbstverständlich sich glatter abwickeln, wenn er partiell vorgenommen wird, d. h. wenn man die drei Substanzen in kleinen Portionen zu gleicher Zeit einträgt und auf die Schmelztemperatur des Aluminiums bringt. Es wird dadurch immer die nötige Menge Lösungsmittel neu erzeugt und ein Verlust durch Übersättigung vermieden. Beim ersten Eintragen muss zweckmässig schon etwas geschmolzenes Aluminium im Tiegel sein.

Unter Zugrundelegung der folgenden Umsetzungsgleichung:

$$\underbrace{2\,(2\,NaFl + SiFl_4)}_{\text{Reaktionsgemisch}} + Si + 2\,Na + 6\,Al = 6\,NaFl + Al_2Fl_6 + Al_4Si_3$$

gelangte ein inniges Gemenge von 165 gr Reaktionsgemisch, 66 gr Aluminium (in kleine Schnitzel zerschnittenes Aluminiumblech) und 24 gr Natrium zur Verwendung, welches in einen hellrotglühenden Graphittiegel portionsweise eingetragen wurde. Die jeweils eintretende Reaktion war sehr heftig. Zur besseren Trennung der Metallmasse von der Schlacke steigerte ich die Temperatur nach dem letzten Eintragen noch so weit, bis Natriumflammen aus dem zugedeckten Tiegel herausschlugen. Dann wurde der strahlend heisse Tiegel aus dem Ofen herausgehoben und erkalten gelassen. Der Regulus wog nach sorgfältiger mechanischer Trennung von der Schlacke — eine Operation, die durch die anhaftenden Graphitteilchen sehr erschwert war — 40 gr, also rund 50 % der nach obiger Gleichung berechneten theoretischen Menge.

Zur Analyse wurde die Legierung in H Cl gelöst, auf dem Wasserbad eingedampft, 30 Minuten im Trockenschrank bei 105—110 ° getrocknet und nach der Wiederaufnahme

mit H Cl filtriert. Das Filter mit Silicium und Kieselsäure wurde verascht und diese beiden Körper durch zweimaliges Abrauchen mit H Fl getrennt. Diese Trennung des Si von der $Si O_2$ kann nicht als quantitativ angesehen werden, da die H Fl auch amorphes Si unter Bildung von $Si H_4$ und H löst. Das Al und Fe wurden mit $N H_3$ gefällt.

Resultate:

Al	83,21	83,14
Si (als solches)	14,49	14,51
Si (als $Si O_2$)	1,91	2,02
Fe	0,34	0,30
	99,95	99,97

Die Siliciumausbeute betrug somit 20 % der theoretischen.

Aus dieser niederen Ziffer liess sich der Schluss ziehen, dass entweder diese Reinigungsmethode des Siliciums sehr verlustreich oder die oben aufgestellte Formel für das Reaktionsgemisch in Bezug auf die Mengenverhältnisse falsch war.

Um über letztere Frage entscheiden zu können, braucht man nur bei der Darstellung des Reaktionsgemisches von einer gewogenen Menge Natrium auszugehen. Es ist dadurch die Möglichkeit gegeben, das Gewicht des entstandenen Siliciums und Fluornatriums zu berechnen. Wird nun das gebildete Reaktionsgemisch gewogen, so muss die Differenz des gefundenen und berechneten Gewichts notwendigerweise die Zunahme durch Absorption von Fluorsilicium darstellen, und damit ist die Zusammensetzung des ganzen Reaktionsgemisches aufgeklärt.

Zur Darstellung eines neuen Reaktionsgemisches obiger Überlegung entsprechend wurde von 97 gr Natrium ausgegangen, welche 237 gr Reaktionsgemisch lieferten. Theoretisch sollten aber nach der Gleichung $Si Fl_4 + 4 Na = Si + 4 Na Fl$ nur 206,7 gr entstehen. Das Fluornatrium hat somit 30,3 gr Fluorsilicium absorbiert, was zu einer ganz anderen Zusammensetzung des Reaktionsgemisches als der oben angenommenen führt. Daher die scheinbar schlechte Ausbeute.

Unter Zugrundelegung der erhaltenen Zahlen wurde nun ein neuer Versuch angesetzt, bei welchem das Aluminium

diesmal probeweise nicht nur die Rolle des Lösungsmittels, sondern auch die des Reduktionsmittels an Stelle von Natrium übernehmen sollte. Die Mengenberechnung gestaltete sich jetzt folgendermassen:

Silicium (von 97 gr Na) theoretisch	29,52 gr
Silicium (aus 30,3 gr absorbiertem $SiFl_4$)	8,16 gr
somit Gesamtsiliciumgehalt	37,68 gr

in den 237 gr Reaktionsgemisch.

Zur Reduktion der 30,3 gr $SiFl_4$ sind 10,5 gr Aluminium erforderlich und zum Auflösen des Gesamtsiliciums zu einer 16,5 % Legierung — eine Zahl, die aus einem Vorversuch ermittelt worden war — 190,68 gr, somit im Ganzen 201,18 gr Aluminium.

Die 237 gr Reaktionsgemisch und die 201,18 gr Aluminium wurden nach Möglichkeit gemischt und unter Einhaltung der beim vorigen Versuch angegebenen Gesichtspunkte in einen hellrotglühenden hessischen Tiegel eingetragen. Es dauerte diesesmal länger, bis Reaktion eintrat, als bei Verwendung von Natrium. Nach dem Erkalten fand sich unter der Schlacke ein Metallregulus, welcher nach sorgfältiger Reinigung 191 gr wog. Durch die Anwendung des hessischen Tiegels war die Trennung des Regulus von der Schlacke wesentlich erleichtert. Bei Behandlung des Regulus mit verdünnter Salzsäure ging das Aluminium in Lösung, während das Silicium als feines Pulver von bleigrauer Farbe zurückblieb. Dasselbe wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 120° getrocknet. Das Gewicht betrug 27 gr, also rund 72 % der theoretischen Ausbeute.

Durch das Abrauchen mit H Fl verlor es 32 % seines Gewichts und nahm eine dunkelbraune Farbe an. Nach dem Glühen des dunkelbraunen Siliciums über einem Bunsenbrenner konnte man wieder eine Gewichtszunahme von 10 % konstatieren. Hieraus geht hervor, dass das auf diese Weise dargestellte Silicium sehr reaktionsfähig ist und gleiche Eigenschaften mit dem amorphen besitzt. Es sollte nun noch auf seine Reinheit geprüft werden.

Da wie schon erwähnt eine quantitative Trennung von amorphem Silicium und Kieselsäure mittelst Flussäure nicht

möglich ist, musste dieselbe durch Verflüchtigen des Siliciums im Chlorstrom bewirkt werden. Die überhaupt möglichen Verunreinigungen könnten nur Kieselsäure, Spuren von Aluminium und Eisen sein. Die beiden letzteren Bestandteile könnten ebenfalls als Chloride zur Sublimation gebracht werden und nur die Kieselsäure würde als Rückstand bleiben.

Ausgeführt wurde die Analyse in einer ungefähr 30 cm langen Verbrennungsröhre, die am Ende zu einer Spitze ausgezogen und etwas nach abwärts gebogen war. In diese Röhre wurde auf einem Porzellanschiffchen eine gewogene Menge des zu untersuchenden Siliciums gebracht und ein ganz trockener, langsamer Chlorstrom darüber geleitet. Die Erhitzung erfolgte in einem kleinen Verbrennungsofen. Noch bevor das Eisenrohr desselben zum schwachen Glühen kam, fing schon das Silicium zu brennen an. Als das gesamte Silicium bei dieser Temperatur in Siliciumchlorid übergegangen und nur noch ganz weisse Kieselsäure auf dem Schiffchen zu sehen war, liess man die Temperatur bis zur Rotglut steigen und 30 Minuten auf derselben innehalten, um ev. noch zurückgehaltenes Aluminiumchlorid zur Sublimation zu bringen. Hierauf wurde im Chlorstrom bis zur Handwärme erkalten gelassen und das Schiffchen mit der Kieselsäure zum völligen Erkalten in den Exsiccator gebracht. Im Verbrennungsrohr befand sich ein orangerotes Sublimat, das mit H Cl sorgfältig herausgewaschen und ebenfalls analysiert wurde.

Es ergaben sich folgende Werte:

SiO_2	9,35 %	9,41 %
Al	0,27 „	0,22 „
Fe	0,19 „	0,2 „
	9,91 %	9,84 %

Somit war dieses Silicium rund 90 prozentig und die Gesamtausbeute, auf reines Silicium bezogen, 65 % der theoretischen.

In der Erwartung, möglicherweise reineres Silicium zu erzielen, wenn die beim Schmelzprozess zugesetzte Menge Aluminium verringert wird, so dass eine höher prozentige Silicium-Aluminiumlegierung resultieren würde, hatte ich

neuerdings von 100 gr Natrium ausgehend nach der angegebenen Weise mein Reaktionsgemisch dargestellt. Bei dem Schmelzprozess, der genau wie oben ausgeführt wurde, jedoch nur mit der auf eine 25prozentige Legierung berechneten Menge Aluminium, resultierte ein Regulus von 22,5 % Siliciumgehalt. Das nach dem Auflösen des Regulus erhaltene Silicium hatte ein mehr krystallinisches Aussehen.

Die Analyse ergab:

SiO_2	6,01 %	5,99 %
Al	0,21 „	0,22 „
Fe	0,13 „	0,10 „
	6,35 %	6,31 %

Es war dieses Silicium somit reiner, aber die Ausbeute bedeutend schlechter, denn sie betrug nur 50 % der theoretischen.

Ausserdem fiel bei dieser Analyse der Umstand auf, dass eine höhere Temperatur angewendet werden musste, um die Umsetzung in Siliciumchlorid einzuleiten.

Ein später ausgeführter Versuch zur Darstellung der Sulfosilikate (es wird später darauf hingewiesen werden) gab die Veranlassung, die Reaktionsfähigkeit dieser beiden Siliciumsorten zu vergleichen, indem ich die Temperaturen, bei welchen die Verbrennung im Chlorstrom erfolgte, annähernd bestimmte. Zur Ausführung wurden zwei Porzellanschiffchen wie bei der Analyse in eine Verbrennungsröhre gebracht. Das eine Schiffchen war mit dem Silicium aus der 16,5prozentigen, das andere mit dem aus der 22,5prozentigen Legierung gefüllt. Der Chlorstrom traf zuerst das krystallinische. Die Erhitzung erfolgte wieder im Verbrennungsofen. Zwischen den beiden Schiffchen war ein Thermometer so angebracht, dass es auf der dick mit Magnesia usta belegten Eisenröhre dicht neben der Verbrennungsröhre senkrecht aufstand. Es geschah dies im Bewusstsein, dass die abgelesenen Temperaturen selbstverständlich nicht absolut richtig sein können. Die Differenz aber der beiden Verbrennungstemperaturen musste, da bei den Messungen immer der gleiche Fehler in demselben Sinne gemacht wurde, annähernd richtig sein. Die Temperatur hatte ich allmählich so lange gesteigert, bis das amorphe Silicium

zu brennen anfing. Das Thermometer zeigte hierbei 280°. Bei dieser Temperatur blieb das krystallinische gänzlich unverändert. Diese Temperatur wurde so lange beibehalten, bis das gesamte amorphe Silicium verbrannt war, dann liess man sie weiter langsam steigen, bis auch das krystallinische zu brennen anfing, was bei 340—350° eintrat. Es besteht also ein Unterschied in der Reaktionstemperatur zwischen diesen beiden Siliciumarten von 60—70°.

Aus diesen Resultaten ergab sich, dass sowohl die Ausbeute als auch die Reaktionsfähigkeit des Siliciums in dem Masse geringer wird, in welchem man bei dem Reinigungsschmelzprozess den Siliciumprozentgehalt steigert, während die Reinheit nicht in demselben Verhältnis steigt.

Bei Wiederholung dieser Versuche, wobei ich immer von 100 gr Natrium ausging, fand ich beiläufig, dass die Ausbeuten sich günstiger gestalten, wenn das absorbierte Fluorsilicium beim Schmelzprozess durch Natrium reduziert wurde. Ausserdem erwies sich als der günstigste Prozentgehalt für die Legierung 15 % für Silicium, da sich hierbei gar kein krystallisiertes bildet. Die Reinheit des Siliciums gewinnt ferner dadurch, dass es nach dem Auflösen des Regulus in verdünnter Salzsäure und nach dem Absaugen noch einmal mit konzentrierter Salzsäure ausgekocht wird. Man ist dadurch im Stande, die Verunreinigungen auf 3—4 % Kieselsäure und Spuren von Eisen und Aluminium herabzudrücken. Auf diese Weise wurden Ausbeuten von 90—95 % der theoretischen erzielt.

Es möge gestattet sein, am Schlusse dieses Kapitels eine kurze, alle Einzelheiten berührende sachliche Beschreibung der Siliciumdarstellung im Zusammenhang folgen lassen zu dürfen.

3. Zusammenfassende Beschreibung des in den beiden vorigen Abschnitten (1 u. 2) angegebenen Verfahrens zur Darstellung von Silicium.

Die Darstellung des Siliciums zerfällt in zwei getrennt auszuführende Operationen:

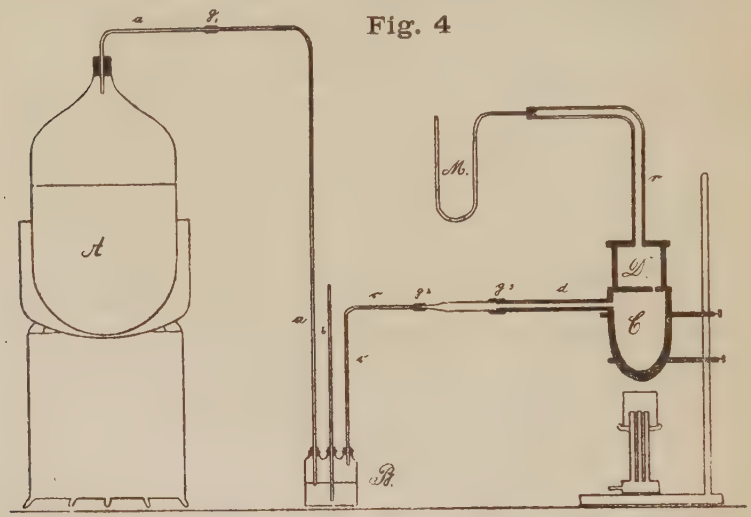
a. Herstellung des Reaktionsgemisches,

b. Reinigung.

a Herstellung des Reaktionsgemisches.

Zu der Darstellung des Reaktionsgemisches wird der in der nachstehenden Figur angegebene Apparat benützt. Der Fluorsiliciumentwickler A besteht aus einem Glasballon von 5—6 Litern Kubikinhalt, welcher in einem Sandbad auf

Fig. 4



einem gewöhnlichen Gasofen steht. Zur Entwickelung des Fluorsiliciums wird am besten ein Gemisch von $1^1/_2$ Pfd. Flussspath, $2^1/_4$ Pfd. getrockneten weissen Sand und 3 Pfd. roher konzentrierter Schwefelsäure verwendet. Diese Mischung giebt einen vollen Strom. Man ist nur genötigt, am Anfang das Sandbad etwas anzuwärmen, dann aber bleibt die Entwickelung während 3—4 Stunden nahezu konstant. Von A gelangt das Gas durch die Glasröhre a in die Woulff'sche Flasche B. In B ist nur so viel Schwefelsäure, dass a ganz wenig in dieselbe hineinragt. b ist Druckmesser, um eine während der Operation event. eingetretene Verstopfung oder Undichtigkeit anzuzeigen. Aus der Woulffschen Flasche geht das Fluorsilicium durch die rechtwinklig gebogene Glasröhre c weiter in den Eisentiegel C (oberer innerer Durchmesser 8 cm, Tiefe 12 13 cm, Wandstärke 1 cm), welcher mit einem aus einem eisernen Hohlkörper bestehenden aufgeschliffenen Deckel D (250 ccm Inhalt) geschlossen ist. Die Dimensionen des Tiegels gestatten gerade, das Reaktionsgemisch von 100 gr Natrium Aus-

gangsmaterial zu fassen. Das in den Tiegel eingeschraubte fingerdicke Eisenrohr d hat eine Länge von 18 cm. Dieselbe ist so ausprobiert, dass beim Erhitzen des Tiegels C die am Ende der Röhre angebrachte Gummiverbindung g_3 nicht mehr Gefahr läuft anzubrennen.

Die Länge des in den Deckel eingeschraubten Eisenrohres r bis zum rechten Winkel ist 21 cm und von da bis zum Ende 11 cm. Der innere Durchmesser dieser Röhre beträgt 1,2 cm.

Im Manometer M, das aus einer gewöhnlichen, nicht zu engen, Uförmig gebogenen Glasröhre besteht, befindet sich als Sperrflüssigkeit Petroleum, das über Natrium gestanden hat; aber nur so viel, dass gerade der hydraulische Abschluss erreicht ist.

Bei g_1, g_2, g_3 sind Gummiverbindungen, um die Zusammenstellung des Apparates zu erleichtern.

Ist der Apparat so zusammengesetzt, wie ihn die Figur andeutet, so bringt man in den Ballon A die gewogene Menge Schwefelsäure und dann erst das gut durchgearbeitete Gemenge von Flussspath und Sand, weil anderenfalls das Gemisch von Sand und Flussspath an den Ballonwänden ankleben würde. Nach dem Eintragen desselben wird der Ballon einige Male kräftig durchgeschüttelt und mit der Woulff'schen Flasche in Verbindung gebracht. Die Gasentwickelung beginnt sofort und wird durch Anwärmen zu einer lebhaften gesteigert. Zu gleicher Zeit erhitzt man mit einem Bunsenvierbrenner den Eisentiegel C mit aufgesetztem Deckel, aber noch ohne Sperrflüssigkeit im Manometer, um die Eisengefässe ganz trocken zu bekommen. Sobald sich weisse Dämpfe im Manometer zeigen, bringt man die Sperrflüssigkeit in dasselbe und wartet, bis die Dämpfe ganz dicht austreten. Inzwischen ist der Tiegel C so heiss, dass er am Boden schwach glüht. Ist dieser Punkt erreicht, so hebt man auf kurze Zeit den Deckel, wirft von den vorher abgewogenen 100 gr Natrium ein Stückchen von ungefähr 1 gr rasch hinein und schliesst wieder. Nach ungefähr 1—2 Minuten zeigt das Manometer Unterdruck. Nun muss man warten, bis sich wieder Überdruck einstellt und beim Manometer dichte weisse Dämpfe

austreten. Dann wirft man wieder ein Stückchen Natrium hinein u. s. w. Je voller der Tiegel, um so länger dauert es, bis Reaktion eintritt, so dass man im Ganzen zur Umsetzung von 100 gr Natrium vom ersten Einwurf an gerechnet rund 3 Stunden braucht.

Nach dem letzten Eintragen wird im Fluorsiliciumstrom erkalten gelassen, bis der Tiegel C Zimmertemperatur angenommen hat, was 2 – 3 Stunden dauert. Aus dem kalten Tiegel stösst man das dunkelbraun aussehende, stark nach Fluorsilicium riechende, poröse Reaktionsgemisch mit einem Steinmeisel heraus, pulvert es rasch ganz grob in einer Porzellanreibschale und bringt es in eine trockene, vorher gewogene Büchse. Das Gewicht über 213 gr ist die Zunahme durch Absorption von Fluorsilicium.

Wenn die Darstellung in einem gut ziehenden Abzug ausgeführt wird, so hat man nicht im mindesten unter dem Fluorsiliciumgeruch zu leiden.

Der Glasballon kann 3— 4 mal benutzt werden, wenn er sofort nach beendigtem Versuch mit Wasser gereinigt wird.

b. Reinigung.

Zur Reinigung des Siliciums benützt man einen Schmelzprozess. Das vom entstandenen Fluornatrium absorbierte Fluorsilicium wird in einem Tiegel durch Natrium zu Silicium reduziert nnd zugleich das gesammte Silicium durch geschmolzenes Aluminium aufgenommen. Die zur Reduktion der gewogenen Menge Fluorsilicium nötige Menge Natrium kann berechnet werden. Die Quantität des Aluminiums richtet sich danach, welche Art von Silicium man zu erhalten wünscht. Will man ein Silicium darstellen, das die Eigenschaften des amorphen zeigt, so muss so viel Aluminium verwendet werden, als einer 15prozentigen, höchstens 16,5prozentigen Siliciumaluminiumlegierung entspricht. Je höher prozentig an Silicium die Legierung wird, um so mehr nähert sich das erhaltene Silicium der krystallisierten, reaktionsträgeren Modifikation. Das Aluminium wird am besten in Form von ganz kleinen Schnitzeln aus Aluminiumblech angewendet. Diese werden mit der gewogenen Menge von Natrium, das ebenfalls in kleine Stückchen

geschnitten ist, und dem zerkleinerten Reaktionsprodukt so gut als möglich gemischt, und die so vorbereitete Masse portionsweise in einen hellrotglühenden hessischen Tiegel gebracht, in welchem sich schon eine kleine Menge von geschmolzenem Aluminium befindet.

Die Erhitzung wurde in dem in Figur 7 angegebenen Ofen ausgeführt. Derselbe besteht aus einem mit Ziegeln ausgemauerten runden Schacht, der einen Durchmesser von 30 cm und eine Tiefe von 40 cm hat. Als Heizmaterial kann zum Anwärmen Holzkohle dienen, dann aber muss Koks in Stückchen von Wallnussgrösse beim weiteren Erhitzen zur Verwendung kommen. Den Ofen füllt man so weit mit Heizmaterial an, dass der Tiegel bis zum oberen Rand sich in der Glut befindet.

Zum Eintragen hebt man auf kurze Zeit den Deckel, wirft von dem Gemisch einen Blechlöffel voll hinein, schliesst wieder rasch und wartet, bis die Reaktion, die man deutlich hören kann, vorüber ist, bevor man die nächste Portion hineinbringt u. s. w. Wenn das gesammte Gemisch sich im Tiegel befindet, deckt man den Ofen gut zu, legt ev. noch etwas Koks nach und wartet, bis die Temperatur so weit gestiegen ist, dass grosse Natriumflammen aus dem Tiegel herausbrennen. Dann wird derselbe mit Hilfe einer grossen Zange aus dem Ofen herausgehoben, einige Male vorsichtig auf den Boden aufgeklopft, um die Trennung der metallischen Masse von der Schlacke zu vervollständigen, und erkalten gelassen. Die dünnflüssige Schlacke ist sowohl während des Schmelzprozesses als auch beim Erkalten ein Schutz gegen das Verbrennen von Silicium.

Nach dem Erkalten muss der Tiegel zerschlagen und der Regulus sorgfältigst mechanisch von der anhaftenden Schlacke getrennt werden, was keine Schwierigkeiten bietet. Den Regulus löst man in Salzsäure (2 Volumteile Wasser auf 1 Volumteil konzentrierter Salzsäure; bei stärkerer Konzentration wird die Wasserstoffentwickelung zu heftig), das Aluminium geht in Lösung und das Silicium bleibt zurück. Dasselbe wird abgesaugt und noch einmal mit konzentrierter Salzsäure ausgekocht, hierauf wieder abgesaugt, mit Wasser gewaschen, bis keine Salzsäure mehr nachzuweisen ist, und

bei 130° getrocknet. Das auf diese Art dargestellte Silicium besitzt graublaue Farbe. Sein Kieselsäuregehalt schwankt zwischen 3 und 4 %.

Will man das Silicium ganz rein haben, so braucht man es nur mit Flusssäure abzurauchen, wobei allerdings auch wieder etwas Silicium verloren geht.

Die Ausbeute schwankt zwischen 90 – 95 % an Silicium, welches noch 3—4 % SiO_2 enthält.

Durch das Abrauchen mit Flusssäure geht die Farbe von bleigrau in braun über und die Ausbeute verringert sich auf 60 – 62 % der theoretischen.

C. Vergleich der neu ausgearbeiteten mit den bis jetzt in der Litteratur angegebenen Methoden.

Von den unter A. genannten Methoden kommen von vornherein ausser Betracht diejenigen, die nur zur Darstellung kleiner Quantitäten geeignet sind (die Methoden von Berzelius, Deville und Warren). Von den übrigen ist folgendes zu sagen:

Bei der Gattermann-Winkler'schen Methode sollen zwei feste unschmelzbare Körper aufeinander wirken. In solchem Fall kann nie eine quantitative Umsetzung erreicht werden, da sich auch bei sorgfältiger Mischung die Reaktion streng genommen nur auf die oberflächlichen Schichten benachbarter Substanzkörnchen erstrecken kann, wogegen im Innern derselben je nach ihrer Grösse sich mehr oder weniger unumgesetztes Ausgangsmaterial befinden muss. Auch wird noch bei dieser Reaktion, infolge ihrer Heftigkeit, ein Verdünnungsmittel, ebenfalls ein fester Körper, beigemengt, der selbstverständlich die erwähnten Übelstände nur noch verschlimmert. Ähnlich liegt der Sachverhalt bei der Wöhler'schen Methode, wenn auch bei derselben schmelzbare Ausgangsmaterialien verwendet werden. Eine einigermassen innige Mischung mit Natrium ist undenkbar. Es kann somit nicht das gesamte Kieselfluornatrium im ersten Moment sich an der Reaktion beteiligen, das unbeteiligte aber zersetzt sich teilweise bei der angewendeten Temperatur.

Alle diese Mängel kommen bei dem neuen Verfahren dadurch in Wegfall, dass bei demselben nicht zwei feste

Körper, sondern ein gasförmiger und ein flüssiger aufeinander wirken und dass ferner das dabei entstehende Reaktionsgemisch eine poröse Masse ist, welche dem Fluorsilicium immer eine grosse, leicht durchlässige Oberfläche bietet. Daher die starke Absorption von Fluorsilicium während der Reaktion und die vortreffliche Ausnützung des angewendeten Natriums, von dem — laut Analyse — nur 0,2 % im Rückstand bleiben.

Aber noch andere, nicht minder schwer wiegende Mängel sind es, die zu Gunsten des neuen Verfahrens entscheiden. Was nämlich den Luftabschluss während der Reaktion anbelangt, der oben sehr einfach durch das Fluorsilicium selbst erreicht wird, so ist derselbe bei den anderen Methoden nicht oder nur ungenügend vorhanden, selbst wenn sie in geschlossenen Gefässen ausgeführt werden, da einerseits die Deckel nie luftdicht schliessen, andererseits die dem Gemisch selbst anhaftende Luft nicht ausgeschlossen werden kann. Infolgedessen muss ein Teil des gebildeten Siliciums zu Kieselsäure verbrennen.

Bei dem neuen Verfahren wird die Trennung des gebildeten Siliciums von seinen Beimengungen durch einen glatten Schmelzprozess ausgeführt, so dass man im Stande ist, nach $1^1/_2$ Tagen im Besitz von 34—36 gr fast reinen Siliciums zu sein. Dagegen nehmen bei den anderen Methoden die Auslauge- und Reinigungsprozesse, einesteils infolge unvollständiger Umsetzung und teilweiser Verbrennung, anderenteils infolge der beigemengten Verdünnungsmittel mehrere Tage in Anspruch, wenn man einigermassen reines Silicium bekommen will. Man ist gezwungen, diese Reaktionsgemische öfters auszukochen und zu filtrieren.

Aus Vorstehendem ist leicht einzusehen, dass die Ausbeute bei den alten Prozessen, obgleich dieselben eine bedeutend längere Zeit in Anspruch nehmen, eine wesentlich niedrigere sein muss, als bei dem neuen Verfahren.

Zum Schlusse gestatte ich mir noch eine Übersicht der Unkosten zu geben, welche bei der Darstellung von Silicium nach den verschiedenen Methoden entstehen. (Die Preise sind der Preisliste von „Dr. Bender & Dr. Hobein, München“ entnommen.

Theoretisch kosten 30 gr Silicium:

Nach Wöhler: $Na_2 Si Fl_6 + 4 Na = Si + 6 Na Fl$

201 gr Kieselfluornatrium	121	Pf.
98,5 gr Natrium	59	„
	180	Pf.

Nach Gattermann-Winkler: $Si O_2 + 2 Mg = Si + 2 Mg O$

52 gr Magnesium	208	Pf.

Nach Warren: $Si Fl_4 + 2 Mg = Si + 2 Mg Fl_2$

52 gr Magnesium	208	Pf.

Nach der neuen Methode: $Si Fl_4 + 4 Na = Si + 4 Na Fl$

98,5 gr Natrium	59	Pf.
zum Reinigen 170 gr Aluminium	136	„
	195	Pf.

Durch die Möglichkeit der vollständigen Ausnützung der Ausgangsmaterialien aber und der infolgedessen bedeutend höheren Ausbeute ist das neue Verfahren auch wesentlich billiger als die übrigen Methoden.

II. Darstellung von Siliciumsulfid.

In der Litteratur finden sich folgende Methoden zur Darstellung des Siliciumsulfids angegeben:

1. Methode von Frémy[1]).

Man glüht in einem Tiegel Kugeln aus, die mit Hilfe von Öl aus Kienruss und Kieselsäure geformt sind, und erhitzt sie in einem Porzellanrohr bis zum beginnenden Erweichen desselben in einem langsamen Strom von ganz trockenem Schwefelkohlenstoff. Das Schwefelsilicium verdichtet sich in den kälteren Teilen des Rohres in langen, weissen, seidenglänzenden, asbestähnlichen Nadeln, die unter Luftabschluss aufbewahrt werden müssen.

2. Methode von Pierre[2]).

Man stellt Siliciumchlorhydrosulfid ($Si Cl_3 SH$) aus Siliciumchlorid und Schwefelwasserstoff dar und unterwirft das Produkt der Destillation; es hinterbleibt ein Gemenge von Schwefel und Schwefelsilicium, aus welchem man letzteres erhält, wenn man den Schwefel im Stickstoffstrom vorsichtig abtreibt.

3. Methode von Sabatier[3]).

Man leitet Schwefelwasserstoff über weissglühendes, krystallisiertes Silicium; es entsteht eine braune Masse, vielleicht ein Gemisch von Siliciumsulfid mit Silicium. An den Wänden setzen sich Nadeln ab, vermutlich entstanden durch Zersetzung einer flüchtigen Schwefelsiliciumverbindung.

4. Methode von Berzelius[4]).

Amorphes, nicht bis zum Glühen erhitztes Silicium verbindet sich bei gelinder Wärme mit Schwefel. Nach dem Erhitzen bis zur Weissglut entzündet es sich, wenn man es im Schwefelgas erhitzt, und verbrennt mit roter Farbe, doch

---

[1]) Ann. ch. phys. [3] 38 pag. 314; J. B. 1852 pag. 314; 1853 pag. 326.

[2]) Ann. ch. phys [3] 24 pag. 300.

[3]) Compt. rend. 90 pag. 819; Bull. soc. chim. 1882, 38 pag. 153; J. B. 1882 pag. 1084.

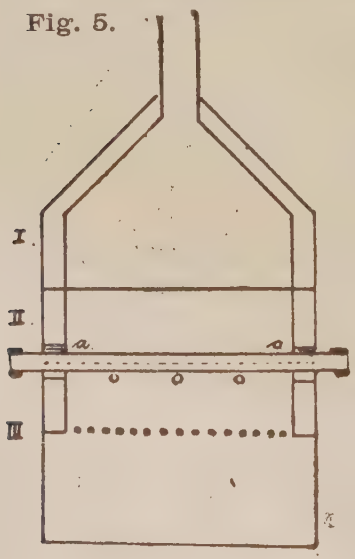
[4]) Lehrbuch der Chemie von Berz.

nur unvollständig, indem das erzeugte Siliciumsulfid einen Teil vor der Verbrennung schützt.

A. Methode von Frémy und Modifikation derselben.

Von den genannten Methoden wurde der leichten Beschaffbarkeit der Ausgangmaterialien halber zuerst die von Frémy angegebene ausprobiert. Zu diesem Zweck mischte ich 193 gr gefällte Kieselsäure, 38,5 gr Kienruss und 100 gr Teer innig in einem hessischen Tiegel und füllte letzteren mit kleinen Holzkohlenstückchen ganz voll, um den Sauerstoff der Luft unschädlich zu machen. Der gut passende Deckel wurde noch mit Lehm zugeschmiert und dann der Tiegel bei heller Rotglut ausgeglüht. Das erkaltete Gemisch erhitzte ich dann in einer Porzellanröhre zur Weissglut unter Benutzung des Ofens nachstehender Figur und leitete Schwefelkohlenstoffdämpfe darüber.

Fig. 5.



Der Ofen besteht aus einem eisernen Mantel, der mit feuerfesten Steinen ausgekleidet ist Seine Dimensionen sind 40 cm im Geviert und 75 cm Höhe. Zur grösseren Handlichkeit ist er aus drei Teilen (I, II und III) zusammengesetzt, von denen die beiden obersten (I und II) einzeln abgenommen werden können. In den beiden Seitenwänden zwischen II und III befinden sich runde Öffnungen a von 8 cm Durchmesser zum Durchstecken von Porzellanröhren und Retortenhälsen. In die Vorder- und Rückwand sind etwas tiefer je 3 Düsen zum Einblasen von Luft angebracht. Zum Versuch werden die Öffnungen a mit Lehm abgedichtet. Um nun schon während des Versuches die Sublimation beobachten zu können, war eine weite Glasröhre an das Porzellanrohr angekittet. Der Luftabschluss wurde durch eine

mit Schwefelsäure gefüllte Peligot'sche Röhre hergestellt. In der vorgelegten Glasröhre aber kondensierte sich nur wieder der Schwefelkohlenstoff, und das Gemisch war selbst nach dreistündigem Erhitzen unverändert geblieben.

Es wurde nun derselbe Versuch mit der Abänderung wiederholt, dass an Stelle von Schwefelkohlenstoff Schwefelwasserstoff über das Gemenge bei Weissglut geleitet wurde. Aber auch diesesmal konnte nach dreistündigem Erhitzen kein Erfolg verzeichnet werden.

Als Hauptübelstand bei dieser Darstellungsmethode machte sich der Umstand geltend, dass man den Umsetzungsprozess absolut nicht verfolgen konnte und dadurch jeglicher Möglichkeit benommen war, event. korrigierend eingreifen zu können.

B. Methode von Sabatier und Modifikation derselben.

Die Sabatier'sche Methode lieferte mir die gleichen negativen Resultate wie die Methode von Frémy. (Es muss hier bemerkt werden, dass für alle Versuche als Silicium das mit Wasser ausgelaugte Reaktionsgemisch von der Siliciumdarstellung, welches, wie sich später herausstellte, ja bedeutende Mengen von Kieselsäure enthielt, verwendet wurde. Zur Unterscheidung wird im Folgenden für dieses unreine Silicium die Bezeichnung Si (unr.) gesetzt werden.)

In dem Bewusstsein, dass amorphes Silicium bei niedriger Temperatur mit Schwefel sich verbindet als krystallisiertes, wurden die Sabatier'schen Vorschriften wie folgt abgeändert: In eine lange Verbrennungsröhre kam ungefähr 1 gr Si (unr.). Darüber leitete ich durch Phosphorsäureanhydrid getrockneten Schwefelwasserstoff und erhitzte das Silicium vor dem Gebläse bis zum Weichwerden des Glases. Es trat aber keine Umsetzung in gewünschtem Sinne ein, sondern das Si (unr.) blieb unverändert.

Da ich die Schuld am Misserfolg auf Rechnung der zu niederen Temperatur setzte, wiederholte ich den Versuch mit einiger Abänderung. Das Si (unr.) kam auf einem Porzellanschiffchen in eine weite Porzellanröhre, an die eine Glasröhre angekittet war. Hier sollte es in einer Schwefel-

athmosphäre bis zur Weissglut erhitzt werden. Ganz nahe dem Stopfen, durch welchen ich Wasserstoff zur Verdrängung der Luft einleitete, befand sich ein mit Schwefel gefülltes, einseitig offenes Glasröhrchen, welches durch einen im Stopfen eingedichteten Glasstab vorwärts bewegt werden konnte. Den Luftabschluss stellte ich durch ein gewöhnliches Glasentbindungsrohr, das in Schwefelsäure tauchte, her. Die Temperatur liess ich bis zur Weissglut steigen, dann erst schob ich das Röhrchen mit dem Schwefel in eine wärmere Zone vor und erzeugte so eine Schwefelathmosphäre. Es bildete sich dabei eine grosse Menge Schwefelwasserstoff, aber Sublimat wurde keines bemerkt. Als Rückstand blieb im Porzellanschiffchen ein gelber Glasfluss. Es schien die Glasur zusammengeflossen zu sein und dabei das Silicium vor der Einwirkung des Schwefels geschützt zu haben.

Nach diesen Misserfolgen wurde versucht, von anderen Ausgangsmaterialien ausgehend zum Siliciumsulfid zu gelangen.

C. Methode von Pierre und Modifikation derselben.

Pierre hat gezeigt, dass bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Siliciumchlorid in der Rotglühhitze folgende Umsetzung eintritt:

$$Si\,Cl_4 + H_2\,S = Si\,Cl_3\,.\,SH + H\,Cl.$$

Möglicherweise könnte nun bei niederer Temperatur oder in der Kälte die Umsetzung in anderer Weise vor sich gehen, nämlich:

$$Si\,Cl_4 + 2\,H_2\,S = Si\,S_2 + 4\,H\,Cl.$$

Zur Beantwortung dieser Frage traf ich folgende Versuchsanordnung: Auf eine einseitig zugeschmolzene Röhre, in welcher sich das Chlorsilicium befand, wurde ein doppelt durchbohrter Kork aufgesetzt. Durch die eine Bohrung ging eine rechtwinklig gebogene Glasröhre, die bis an die Flüssigkeitsoberfläche reichte, durch die andere Bohrung eine zweite rechtwinklig gebogene Glasröhre, die mit dem einen Ende dicht unter dem Kork abschnitt, mit dem anderen luftdicht in eine weite Glasröhre mündete. Durch die bis zum Flüssigkeitsniveau reichende Röhre trat der durch Phosphorsäureanhydrid getrocknete Schwefelwasserstoff ein. Es

sollte das gebildete Siliciumsulfid von dem überschüssigen Schwefelwasserstoff in die weite Glasröhre übergerissen werden.

Der Versuch lehrte, dass diese beiden Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufeinander wirken. Um denselben Versuch bei höherer Temperatur vornehmen und zugleich kontrollieren zu können, musste der Schwefelwasserstoff nicht mehr in gasförmigem, sondern in festem Zustand d.h. als Sulfid verwendet werden. Es sollte dann die Umsetzung z.B. mit Magnesiumsulfid folgendermassen verlaufen:

$$2\,Mg\,S + Si\,Cl_4 = Si\,S_2 + 2\,Mg\,Cl_2.$$

In dieser Form bietet sich auch die Möglichkeit, auf leichte Weise quantitative Mengen der Reagenzien zusammen zu bringen. Dieses Gemisch könnte dann in einer Einschmelzröhre beliebig erhitzt und erkalten gelassen werden. Die Kontrolle, ob Umsetzung eingetreten, wäre leicht auszuführen, wenn man bedenkt, dass aus einem festen und einem flüssigen Körper zwei feste entstehen sollen, denn das verschwundene Flüssigkeitsvolumen würde die eingetretene Reaktion anzeigen. Das zur Verwendung kommende Magnesiumsulfid war auf folgende Weise in einer für diesen Zweck hergestellten Flasche dargestellt worden:

Von einer grossen ca. 1 l fassenden Thonretorte wurde der Hals abgeschlagen und mit Lehm eine ca. 4 cm weite und 50 cm lange Porzellanröhre senkrecht aufgesetzt. Der Vorteil des so hergestellten Gefässes besteht darin, dass es

1. der Luft den Zutritt sehr erschwert,
2. einen Rückflusskühler für den Schwefel besitzt, und so eine möglichst vollständige Umsetzung des Schwefels gestattet.

In die stark glühende Flasche wurde Magnesiumpulver mit der vierfachen Menge Schwefel innig gemischt portionsweise eingetragen, nachdem durch Schwefel die Luft aus dem Gefäss vertrieben worden war. Die Reaktion war sehr heftig. Während des Erkaltens schloss ich die Öffnung der Porzellanröhre mit einem Deckel. Das so dargestellte Magnesiumsulfid war eine weissgraue geschmolzene Masse.

Die Analyse wurde ausgeführt, indem zuerst der aus dieser Masse entwickelte Schwefelwasserstoff durch Brom-

wasser zu Schwefelsäure oxidiert und dann als $BaSO_4$ gefällt wurde.

Die Oxidation des Schwefelwasserstoffs nach der Gleichung

$$H_2S + 8\,Br + 4\,H_2O = H_2SO_4 + 8\,HBr$$

erfolgte in nachstehendem Apparat.

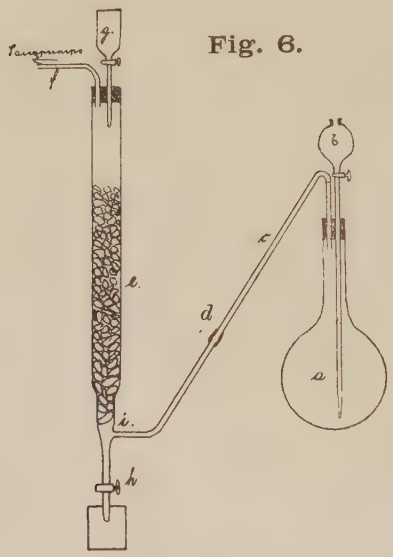


Fig. 6.

Ein Glaskolben a von ungefähr 150 ccm Inhalt ist mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen. In der einen Bohrung steckt der Tropftrichter b, der unten zu einer feinen Spitze ausgezogen ist und fast bis zum Boden des Kolbens reicht. Durch die zweite Bohrung geht das gebogene Rohr c, welches bei d durch ein Gummistück mit dem eigentlichen Oxidationsapparat in Verbindung steht. Derselbe besteht aus einer 2 cm weiten und 30—40 cm langen Glasröhre e, welche mit Glasstückchen gefüllt ist. Oben trägt sie als Verschluss einen doppelt durchbohrten Kork mit einem gebogenen Glasrohr f und einem Tropftrichter g. Unten verjüngt sich e und fast am Ende befindet sich der Glashahn h. Bei i ist eine Glasröhre angeblasen, welche mit dem Gummistück d an die Gaszuleitungsröhre c angeschlossen ist.

Zur Ausführung der Schwefelbestimmung bringt man die zu analysierende Substanz in den trockenen Kolben a und stellt den Apparat so zusammen, wie ihn vorstehende Figur andeutet. Hierauf lässt man durch den Tropftrichter g Bromwasser herabträufeln bis sämtliche Glasstückchen befeuchtet sind. Ist dies der Fall, so giebt man durch den Tropftrichter b Salzsäure portionsweise auf die Substanz in a, wodurch die Schwefelwasserstoffentwickelung beginnt. Die Entwickelungsstärke hat man insofern in der Hand, als sie durch die zugegebene Menge Salzsäure bedingt ist. Der

Schwefelwasserstoff tritt durch c und i von unten in die Röhre e, geht also im Gegenstrom mit dem herabträufelnden Bromwasser. Durch die Glasstückchen in e werden die Gase in innige Berührung mit dem Bromwasser gebracht und dadurch vollständig oxidiert. Durch den Hahn h lässt man die entfärbte, schwefelsäurehaltige Flüssigkeit in ein untergestelltes Becherglas ablaufen. Wenn nach einiger Zeit trotz Zusatz von H Cl die Schwefelwasserstoffentwickelung abnimmt, setzt man die Röhre f mit einer Saugpumpe in Verbindung, öffnet den Hahn des Tropftrichters b und saugt Luft durch. Man muss aber so viel Flüssigkeit im Kolben a haben, dass die Spitze des Tropftrichters b unter der Flüssigkeitsoberfläche sich befindet und somit einen hydraulischen Verschluss bildet. Zum Schluss wird noch der von der Flüssigkeit absorbierte Schwefelwasserstoff durch Kochen ausgetrieben, bis keine Entfärbung des Bromwassers bei i mehr beobachtet werden kann. Es gelingt so die Gesamtmenge des Schwefels, insoweit sie nicht als solcher ausgeschieden ist, vollständig in Schwefelsäure überzuführen.

Aus der bromhaltigen, wässerigen Schwefelsäure wird durch Kochen das Brom entfernt und die Schwefelsäure durch $Ba Cl_2$ gefällt. Die folgenden sämmtlichen Schwefelbestimmungen führte ich in diesem Apparat aus.

Zur Bestimmung der übrigen Bestandteile wurde eine neue Probe in H Cl gelöst, auf dem Wasserbade eingedampft, 30 Minuten bei 105—110° getrocknet; nach der Wiederaufnahme mit H Cl die Kieselsäure abfiltriert und aus dem Filtrat das Magnesium mit Dinatriumhydrophosphat ausgefällt.

Es ergaben sich folgende Werte:

$Si O_2$	1,09	1,14
S (als H_2S)	53,40	53,47
Mg	44,96	44,89
	99,45	99,50

Der auf 100 % fehlende Rest war jedenfalls Sauerstoff von Mg O herrührend.

Die Analyse zeigte, dass noch 4,86 % unzersetztes Magnesium sich in der Substanz befinden, da ein Schwefelgehalt von 53,43 % theoretisch einem Magnesiumgehalt von 40,07 %

entspricht. Die Substanz hatte somit einen Gehalt von rund 93,5 % Mg S.

Zur Darstellung von Siliciumsulfid brachte ich quantitative Mengen von Siliciumchlorid und dem so hergestellten Magnesiumsulfid in eine Einschlussröhre und setzte diese in einen doppelt durchbohrten Kupferblock ein. In der zweiten Bohrung befand sich der Thermometer. Durch diese Einrichtung war die Möglichkeit geboten, die Einschlussröhre sehr gleichmässig erhitzen und andererseits die Temperatur genau verfolgen zu können. Ich begann mit 150° und steigerte dann die Temperatur von 50 zu 50° bis 400°. Über 400° platzte die Röhre. Jede der einzelnen Temperaturen wurde 2 Stunden innegehalten, dann wurde immer wieder erkalten gelassen und das Gemenge auf etwa eingetretene Umsetzung kontrolliert. Aber bis mit 400° war nicht die geringste Reaktion eingetreten. Trockenes Magnesiumsulfid und Siliciumchlorid wirken also bis 400° nicht aufeinander.

D. Methode von Berzelius und Modifikation derselben.

Unter diese Rubrik könnte das Verfahren gerechnet werden, das ich auf Seite 33 als Modifikation der Sabatierschen Methode beschrieb. Es war von vornherein verlokkend, die Berzelius'sche Methode zu versuchen, da mir im Schwefel sowohl wie im Silicium leicht zugängliche Ausgangsmaterialien zur Verfügung standen und namentlich bezüglich des letzteren — seitdem seine Darstellung von mir erheblich vereinfacht und verbessert worden — eine Verwendung mir sehr gelegen gewesen wäre.

1. Herstellung des Rohproduktes.

In der Meinung, dass bei den bis jetzt angestellten Versuchen zur Siliciumsulfiddarstellung die nötige Temperatur nie erreicht worden war, wurde nun für diesen Zweck der elektrische Ofen zu Hilfe genommen. Es müsste dann, wenn Silicium und Schwefel bei dieser hohen Temperatur aufeinander träfen, das Silicium (nach Berzelius) mit roter Flamme verbrennen und als Siliciumsulfid absublimieren. Um nun in der Weissglühhitze annähernd die richtigen

Mengenverhältnisse zu haben, presste ich kleine Cylinder von 1 cm Durchmesser aus Si (unr.) und der nach der Formel $Si S_2$ berechneten Menge Schwefel. Die Anordnung des Versuchs war folgendermassen: Oben befand sich eine durch fliessendes Wasser gekühlte Kohlenelektrode, ihr gegenüber ein kleiner Kohlentiegel, in welchem ein solches Cylinderchen senkrecht aufgestellt worden war. Die Pole waren durch einen dreifachen Glasmantel vor der Luft, welche man durch ganz trockenen Schwefelwasserstoff verdrängt hatte, geschützt. Da das gepresste Cylinderchen aus einem Nichtleiter bestand, musste man dem Kohlepol den Kohletiegel gegenüberstellen und so den Flammenbogen zustande bringen. Die erhoffte Umsetzung trat aber nicht ein. Es ging der Schwefel fort und das Silicium blieb unverändert im Kohletiegel zurück.

Als nun auch dieser Versuch kein positives Resultat ergeben hatte, versuchte ich nach der von Berzelius angegebenen Vorschrift, durch einfaches Zusammenschmelzen von Silicium und Schwefel Siliciumsulfid zu bekommen und zwar vorläufig erst in kleinem Massstabe.

In eine 40 cm lange, unten zugeschmolzene Verbrennungsröhre, welche eben durch ihre Länge einen Rückflusskühler für den Schwefel bildete, brachte ich ein Gemisch von ganz trockenem Silicium (unr.) und Schwefel im Überschuss und erhitzte es vor dem Gebläse bis zum Weichwerden des Glases. Während des Glühens konnte deutlich das Verbrennen des Siliciums mit roter Flamme beobachtet werden. Nach dem Erkalten entwickelte das Reaktionsgemisch beim Zusammenbringen mit Wasser erheblich Schwefelwasserstoff, was auf die Gegenwart von gebildetem $Si S_2$ hinweist.

$$Si S_2 + 2 H_2 O = Si O_2 + 2 H_2 S.$$

Es musste somit wenigstens eine teilweise Umsetzung eingetreten sein.

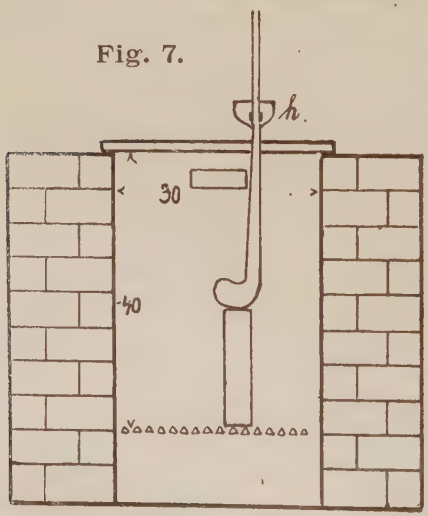
Auf Grund dieses Erfolges fasste ich den Entschluss, diesen Versuch mit grösseren Quantitäten durchzuführen, aber bei höherer Temperatur, um womöglich eine vollständige Umsetzung zu erreichen. Die Schwierigkeit bei dieser Darstellung lag darin, einen Apparat zu konstruieren, welcher

1. den Abschluss der Luft ermöglicht, um das Verbrennen des Siliciums und des gebildeten Siliciumsulfids zu verhindern,
2. das Abdampfen des Schwefels verhindert, bevor er in Reaktion getreten ist.

Diesen zwei Bedingungen entspricht folgendes Gefäss: Auf einer Meissener Porzellanretorte von ungefähr 125 ccm Inhalt war mittelst einer Gummiverbindung eine $^1{}_2$ m lange Glasröhre aufgesetzt, welche denselben äusseren Durchmesser wie der Retortenmund besass. Ein auf den Retortenhals aufgesteckter Wasserkühler h schützte die Gummiverbindung vor dem Verbrennen.

Zur Durchführung des Versuchs wurde die Retorte in einen Schachtofen (Fig. 7) so eingesetzt, dass die Wasserkühlung gerade über dem Deckel des Ofens sich befand. Als die Temperatur auf helle Rotglut gestiegen war, machte ich zuerst den Sauerstoff der Luft durch Einwerfen von etwas Schwefel unschädlich und trug dann das Gemisch von Si (unr.) mit überschüssigem Schwefel portionsweise mit Hilfe eines Fülltrichters ein. Die Reaktion erfolgte jedesmal sehr rasch und konnte deutlich gehört werden. Merkwürdigerweise entwickelte sich bei derselben ein brennbares Gas, das in Form von schweren weissen Dämpfen dem Glasrohr entstieg. Während des Erkaltens wurde die Öffnung der Glasröhre zugedeckt. Nach dem Zerschlagen der Retorte fand sich in derselben eine weissgraue, stark nach Schwefelwasserstoff riechende gefrittete Masse vor, die beim Bespritzen mit Wasser zischte.

Fig. 7.



Zur Analyse wurde in einer Probe der Schwefel in der bekannten Weise durch Oxidation von Schwefelwasserstoff

bestimmt; eine andere Probe wurde in H Cl gelöst, auf dem Wasserbade eingedampft, im Trockenschrank bei 105—110° 30 Minuten getrocknet und nach der Wiederaufnahme mit H Cl filtriert und zwar durch ein gewogenes Filter. Der Gewichtsverlust beim Veraschen ergab so das Gewicht des mit der SiO_2 ausgeschiedenen S.

Eine Untersuchung des Filtrates auf H_2SO_4 blieb erfolglos. Es ergaben sich folgende Werte:

S (als H_2S)	16,10	16,14
S (ausgeschieden)	29,17	29,06
Si (als SiO_2)	26,71	26,79
	71,98	71,99

Dem als Schwefelwasserstoff bestimmten Schwefelgehalt entsprechend waren 7,05 % Silicium als SiS_2 gebunden. Die Masse hatte also nur 23,17 % SiS_2.

Auf Grund des hohen Kieselsäuregehaltes lag die Vermutung nahe, dass beim Auslaugen des Reaktionsgemisches von der Siliciumdarstellung das Wasser einen Teil des Siliciums schon bei gewöhnlicher Temperatur oxidiert hatte, denn während des Versuchs selbst konnte bei der gegebenen Anordnung unmöglich so viel Silicium verbrannt sein.

Nach dieser Überlegung wurde versucht, ein an Kieselsäure ärmeres Siliciumsulfid darzustellen, indem direkt von dem unausgelaugten Reaktionsgemisch dessen Gehalt an $SiFl_4$ ich bis dahin übersehen hatte, ausgegangen wurde. Ausserdem nahm ich auch am Reaktionsgefäss eine Änderung vor, da sich die Wasserkühlung als unpraktisch erwiesen hatte. Das Wasser kam nämlich beim Versuch sehr rasch zum heftigen Kochen. Dadurch entstand für die Retorte selbst die Gefahr, durch Herabtropfen von Wasser zu zerspringen. Ich liess also die Kühlung ganz weg und stellte die Verbindung zwischen Glasröhre und Retorte durch den sehr widerstandsfähigen Kitt aus Braunstein und Wasserglas her. Die übrigen Versuchsbedingungen blieben die gleichen wie vorher.

Bei der Reaktion entwickelten sich wieder massenhaft dichte weisse Dämpfe, die im Gegensatz zu denen beim vorigen Versuch nicht brennbar waren. Als Endprodukt blieb in der Retorte eine braunschwarze durchgeschmolzene

Masse, welche beim Zusammenbringen mit Wasser wieder Schwefelwasserstoff entwickelte, aber bedeutend schwächer als die vorher gewonnene.

Die Analyse ergab folgende Werte, wobei das Na Fl als Na Cl, die übrigen Bestandteile wie oben bestimmt wurden:

S (als H_2S)	16,93	16,99
S (ausgeschieden)	4,35	4,21
Si (als SiO_2)	12,55	12,49
Na Fl	59,34	59,41
	93,17	93,10

Dem entwickelten Schwefelwasserstoff entsprechend waren 7,41 % Silicium an Schwefel als SiS_2 gebunden. Diese Masse hatte somit einen Gehalt von 24,37 % SiS_2.

Die bei diesen Reaktionen aufgetretenen weissen Dämpfe — Fluorsilicium nach den Untersuchungen s. Seite 15 u. 19 bildeten teilweise den Anlass, die Zusammensetzung und den Auslaugeprozess des bei der Siliciumdarstellung resultierenden Reaktionsgemisches näher zu untersuchen.

Die Folge davon war, dass zu den sofort angestellten weiteren Versuchen nur reines Silicium zur Verwendung gelangte. Denn die Hauptverunreinigung der Endprodukte bei den vorigen Versuchen war Kieselsäure, die aber nicht erst während des Versuchs entstanden, sondern sich schon im Ausgangsmaterial befunden hatte.

Bei den oben beschriebenen Porzellanretorten mit Glasansatz zeigte sich während der Versuche der Nachteil, dass der abgedampfte und wieder kondensierte Schwefel die relativ enge Glasröhre fast ganz ausfüllte und dadurch das Eintragen von neuem Gemisch sehr erschwerte. Ausserdem sollte noch eine Einrichtung getroffen werden, welche der Hauptmenge des überschüssigen Schwefels gestattet, abzudampfen, ohne dadurch den Vorteil des Luftabschlusses preiszugeben.

In Rücksicht auf diese Überlegungen benutzte ich ein Gefäss, wie nachstehende Skizze es andeutet: a ist ein kleiner hessischer Tiegel, auf den die 4 cm weite, 30 cm lange Porzellanröhre b mittelst Braunstein und Wasserglas aufgekittet ist. c ist ein Graphittiegel, der am Boden eine Durchbohrung von der Weite des Porzellanrohres hat, durch welche

Fig. 8.

letzteres ungefähr 2 cm hineinragt. Das weite Porzellanrohr sollte das Eintragen des Gemisches von Silicium und Schwefel bei Anwesenheit des geschmolzenen Schwefels erleichtern. Die Länge desselben war so ausprobiert, dass beim Erhitzen des Gefässes auf die erforderliche Temperatur am obersten Ende gerade noch die Verdampfungstemperatur des Schwefels herrschte. Der Schwefel sollte sich im Graphittiegel kondensieren und zurückgehalten werden. Der Graphittiegel war mit einem Deckel versehen, welcher die Luftzirkulation erschweren sollte.

Zur Darstellung des Siliciumsulfids wurde der Tiegel zu heller Rotglut erhitzt und dann das Gemisch von Silicium und Schwefel (im Überschuss) portionsweise eingetragen. Die erfolgte heftige Reaktion gab sich in deutlich hörbarem Geräusch kund. Nach dem Erkalten war das Innere des Graphittiegels ganz weiss beschlagen und im Thontiegel befand sich eine grauschwarze, nicht ganz durchgeschmolzene Masse.

Das Sublimat ergab bei der Analyse, die wie oben ausgeführt wurde, folgende Zusammensetzung:

Si (ungeb.)	9,92	9,60
Si (geb. an S)	20,40	20,71
SiO_2	22,89	22,23
S (geb.)	46,71	47,40
	99,92	99,94

Diese Werte zeigten deutlich, dass bei dieser Darstellung

1. infolge der heftigen Reaktion ungebundenes Silicium und Siliumsulfid mit fortgerissen wurden,
2. ein grosser Teil des gebildeten Siliciumsulfids zu Kieselsäure verbrannte.

Wegen der tiefgrauen Farbe des Rückstandes, die auf Verunreinigung durch Silicium schliessen liess, sah ich von einer quantitativen Analyse der Masse ab. Beim Zusammenbringen derselben mit Wasser entwickelte sich so heftig Schwefelwasserstoff, dass letzterer nach dem Anzünden mit hoher Flamme weiter brannte.

Auf Grund dieser Erfahrungen nahm ich zur Vermeidung

der erwähnten Ubelstände zwei Anderungen der Versuchsanordnungen vor:

1. Es wurde eine doppelt so lange Porzellanröhre auf einen kleinen hessischen Tiegel aufgekittet, um das Verbrennen des gebildeten Siliciumsulfids zu vermeiden.

2. Das mechanische Mitreissen des staubförmigen Siliciums sollte dadurch verhindert werden, dass das Gemisch (Si und S) vorher zusammengeschmolzen und der Schmelzfluss nur grob zerkleinert zugegeben wurde.

Beim portionsweisen Eintragen desselben in den hellrotglühenden Tiegel mittelst eines Fülltrichters war die Reaktion wieder sehr heftig. Nach dem Erkalten fand sich in der Porzellanröhre kein Sublimat. Im Tiegel dagegen war zu unterst ein brauner geschmolzener Regulus von sehr grosser Härte, darüber scharf getrennt eine Schicht ganz reinen Schwefels, zu oberst, teilweise noch im unteren Teil der Röhre hängend, ein wenig (ca. $^1/_6$ der Gesammtmasse) grauer Schmelzfluss.

Als bemerkenswert bei diesem Versuch fiel auf, dass, obwohl eine höhere Temperatur angewendet worden war als beim vorigen, nicht die geringste Spur einer Sublimation zu beobachten war. Es schien, dass der flüssige Schwefel das sublimierte Siliciumsulfid immer wieder in den Tiegel zurückgespült hatte. Die scharfe Trennung des Schwefels von dem Siliciumsulfid ist wohl durch die sehr weit auseinanderliegenden Schmelzpunkte dieser Substanzen zu erklären.

Der Regulus ergab folgende Zusammensetzung:

S (als H_2S)	64,9	65,05
Si (geb.)	28,4	28,44
SiO_2	3,0	2,94
Si (ungeb.)	3,35	3,28
Al	0,3	0,25
Fe	Spur	Spur
	99,95	90,96

Der Regulus hat somit einen Gehalt von 93,4 % SiS_2.

Beim Zusammenschmelzen des Siliciums mit Schwefel in einem hessischen Tiegel konnte die von Berzelius angegebene Thatsache konstatiert werden, dass sich schon bei niederer Temperatur (150°) in erheblichem Masse Siliciumsulfid bil-

dete, denn der Schmelzfluss roch beim Zerkleinern ganz intensiv nach Schwefelwasserstoff.

Um nun die Temperatur zu ermitteln, bei welcher die momentane Umsetzung zu Siliciumsulfid erfolgt, erhitzte ich 15 gr einer Mischung von Silicium mit dem dreifachen Gewicht von Schwefel in einem kleinen Porzellantiegel. Die Temperatur liess ich ganz langsam steigen. Als der Boden des Tiegels schwach rotglühend war, trat momentan eine so heftige Reaktion ein, dass fast der ganze Tiegelinhalt herausgeworfen wurde. Die Temperatur der momentanen Umsetzung liegt also in der dunklen Rotglut.

Dieser Versuch bewies, dass bei den früheren Versuchen immer eine höhere Temperatur zur Anwendung gekommen war, als nötig gewesen wäre. Die Veranlassung hierzu hatte in der bis jetzt bekannten einschlägigen Litteratur gelegen. Frémy, Sabatier und auch Berzelius arbeiteten nur bei Weissglut.

In dieser Erkenntnis glaubte ich eine sehr ruhige, gleichmässige Reaktion zu erzielen, wenn ich das Gemisch, das ich mir durch Zusammenschmelzen von 20 gr Silicium und 70 gr Schwefel bei 150° herstellte, in ganz kleinen Portionen in den nur am Boden zur dunklen Rotglut erhitzten Tiegel eintrug. Nach jedem Eintragen deckte ich den Tiegel sofort wieder zu. Trotz der geringen Quantitäten, die jeweils zur Umsetzung kamen, und trotz der möglichst niederen Temperatur war die Reaktion immer noch sehr heftig. Zum Erkalten hob ich den Tiegel aus dem Ofen und stülpte einen grossen Tiegel zum Zweck des Luftabschlusses darüber. Es fand sich nach dem Erkalten eine weissgraue, poröse Masse, die mit Wasser zusammengebracht zischte und intensiv Schwefelwasserstoff entwickelte. Die Ausbeute betrug 50 gr also rund 76 % der theoretischen. Ein guter Teil des Siliciumsulfids musste verbrannt sein, denn die Tiegelwände waren bis zum Rande mit Kieselsäure beschlagen.

Nach diesen Erfahrungen wurde bei den folgenden Darstellungen von Siliciumsulfid wieder zum Röhrentiegel zurückgekehrt, in welchem man sicher die Luft ausschliessen und so das Verbrennen des mit in die Höhe gerissenen Siliciumsulfids verhindern konnte. Nach Beendigung des Prozesses

fand sich dann immer das gesammte Siliciumsulfid im Tiegel, da es der rückfliessende Schwefel aus der Röhre immer wieder heruntergespült hatte. Es resultierten hierbei Produkte, deren Gehalt an Siliciumsulfid zwischen 90 und 94 % schwankte.

2. Reinigung des Rohproduktes.

Um nun zu einem chemisch reinen Körper zu gelangen, sollte die Eigenschaft des Siliciumsulfids, bei sehr hoher Temperatur zu verdampfen, zu einem Reinigungsprozess benützt werden. Diese sehr hohen Temperaturen von strahlender Weissglut schliessen aber allzusehr die Gefahr des Misslingens eines Versuchs in sich, da selbst das einzig hierzu verwendbare Material, das Porzellan schon sehr weich wird, was zu Undichtigkeiten Veranlassung giebt. Es wurde daher versucht, die Verdampfungstemperatur dadurch herunterzudrücken, dass man die Verdampfung im luftverdünnten Raume vornahm. Die Durchführung dieses Prozesses erfolgte in nachstehendem Apparat.

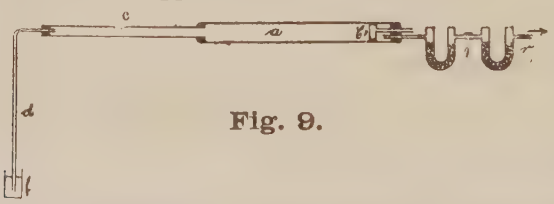


Fig. 9.

a ist eine Meissener Porzellanröhre von 60 cm Länge und 3 cm lichter Weite. b ist ein durch fliessendes Wasser gekühlter Stopfen, r, r sind Ca Cl_2-Röhrchen, die zwischen der Wassersaugpumpe und dem Porzellanrohr eingeschaltet wurden. An a ist die Glasröhre c angekittet, an deren Ende sich das mit einem Kork eingesetzte Barometerrohr d befindet. f ist Quecksilberbehälter.

Die Glasröhre c hat den Zweck, schon während des Versuchs die eingetretene Sublimation beobachten zu können. Die Ca Cl_2-Röhren sollen das Rückwärtsansaugen von Wasser verhindern.

Zur Reinigung wurde das rohe Siliciumsulfid in die Röhre a gebracht und diese in den Ofen Figur 5 so eingesetzt, dass beide Enden ungefähr eine Handbreit aus dem Innern

hervorragten. Dann wurde die Luft aus dem Apparat gesaugt und vorsichtig erhitzt. Das Barometer zeigte hierbei einen Druck von 60 mm an. Die Temperatur liess ich langsam steigen, bis in der Glasröhre c ein Sublimat zu beobachten war. Dies trat bei beginnender Weissglut ein, welche ich mit Hilfe von Koks und Gebläse erreicht hatte. Nach $^3/_4$stündigem Erhitzen bei genannter Temperatur zeigte das Barometer Undichtigkeit des Apparates an. Sofort wurde der Ofen auseinander genommen. Es ergab sich, dass der Erweichungspunkt des Porzellans erreicht worden war. Die Röhre war wie ein Band zusammengedrückt und durchgeschmolzen. Direkt an den Stellen, wo die Porzellanröhre aus dem Ofen ragte, sass das weisse, nadelförmige, verdichtete Siliciumsulfid, welches beim Auseinandernehmen natürlicherweise verbrannte.

Der Versuch aber lehrte, dass das Siliciumsulfid bei 60 mm Druck schon unter der Weissglut verdampft und sich bei relativ hoher Temperatur wieder kondensiert. Dieser Umstand liess die Glasröhre für zwecklos erscheinen, da das $Si S_2$ sich eben schon vorher in der Porzellanröhre absetzt.

Unter Berücksichtigung dieser Erfahrungen wurde der Versuch wiederholt. Als Gefäss kam diesmal eine einseitig geschlossene, 45 cm lange Porzellanröhre zur Verwendung, die eine lichte Weite von 2,5 cm hatte. Sie wurde in den oben benutzten Ofen so eingesetzt, dass sie mit ihrem offenen Ende ungefähr 2 Handbreit aus dem Innern hervorragte. Damit konnte auch der gekühlte Stopfen in Wegfall kommen. Die Öffnung der Röhre war mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen. Die eine Bohrung diente zur Verbindung mit der Saugpumpe, die andere zum Einsetzen der Barometerröhre. Der Sublimation wurden diesmal 20 gr rohes Siliciumsulfid unterworfen. Die Erhitzung erfolgte nur mit Holzkohle ohne Gebläse bis zur Rotglut während zwei Stunden. Nach dem Erkalten fand sich als Rückstand eine geschmolzene, blasige, noch stark siliciumsulfidhaltige Masse, als Sublimat glänzende Nadeln von 8—10 mm Länge und 0,2—0,4 mm Dicke neben amorphem Silicium und einem fast amorph aussehenden orangeroten Körper, der nach den

Angaben von Colson[1]) als Si S angesprochen wurde. Das krystallisierte Siliciumsulfid konnte leicht mechanisch von dem Siliciumsulfür und dem Silicium getrennt werden.

Man erhält also auf diese Weise, wenn auch mit wesentlichem Verlust, chemisch reines Siliciumsulfid, wie durch die Analyse bestätigt wird:

Si (geb.)	30,6	30,58
S (als H_2 S)	69,35	69,39
	99,95	99,97

Auf Grund dieser Versuche empfiehlt sich zur Darstellung grösserer Mengen von Siliciumsulfid, von amorphem Silicium ausgehend, die im Vorigen mitgeteilte Methode, die ich der Übersicht halber am Schlusse dieses Abschnittes im Zusammenhang mitteile.

3. Zusammenfassende Beschreibung der neuausgearbeiteten Methode zur Darstellung von Siliciumsulfid.

Dieselbe gliedert sich in drei getrennt auszuführende Operationen:

1. Zusammenschmelzen von amorphem Silicium mit dem dreifachen Gewicht von gepulvertem Stangenschwefel bei 150°.

2. Portionsweises Eintragen der grob zerkleinerten Masse in einen schwachrotglühenden Röhrentiegel von der auf Seite 44 angedeuteten Form. Nach der in ca. einer Minute eingetretenen, deutlich hörbaren Reaktion folgt die zweite Portion u.s.w. Fällt die Reaktion aber fast momentan mit dem Eintragen zusammen, so muss die Temperatur erniedrigt werden und umgekehrt.

Nach vollendetem Eintragen wird die Temperatur noch etwas erhöht zum Zweck der Trennung vom überschüssigen Schwefel. Derselbe bildet dann nach dem Erkalten eine scharf abgegrenzte Schicht, welche leicht mechanisch entfernt werden kann. Diese Operation liefert, wenn sorgfältig durchgeführt, eine 92-95prozentige siliciumsulfidhaltige Masse, und zwar, wenn man nur das Gewicht des reinen Siliciumsulfidgehaltes in Rechnung zieht, in einer Ausbeute von 80—90 % der theoretischen. Die Verunreinigungen bestehen

[1]) Bull. soc. chim. 1882, 38 pag. 77; J. B. 1882 pag. 1034.

aus unzersetztem Silicium und Kieselsäure, die wahrscheinlich zum grössten Teil aus dem Tiegelmaterial stammt.

3. Sublimation des Rohproduktes bei heller Rotglut und ca. 60 mm Druck. Diese letzte Operation liefert, wenn auch mit erheblichen Verlusten, chemisch reines Siliciumsulfid, welches ebenfalls leicht mechanisch von dem anhaftenden Siliciumsulfür und Silicium getrennt werden kann.

E. Vergleichende Zusammensetzung der bis jetzt in der Litteratur angegebenen Darstellungsmethoden von Siliciumsulfid mit der oben ausgearbeiteten.

Die Methode von Pierre ist hier der Natur der Sache nach ausgeschlossen, da bei derselben das Siliciumsulfid nur als Nebenprodukt einer anderen Reaktion entsteht und es sich somit nur um ganz kleine Quantitäten handeln kann.

Die oben ausgeführten Versuche erhellen, dass das Siliciumsulfid sehr schwer und nicht ohne teilweiser Zersetzung sublimiert. Es ist somit leicht einzusehen, dass die Methode von Frémy, welche lediglich auf einer Sublimation bei gewöhnlichem Druck beruht, nicht diese Ausbeuten liefern kann, wie die neuausgearbeitete. Die von Frémy angegebene Temperatur, das Weichwerden des Porzellans, bei welcher die Schwefelkohlenstoffdämpfe auf das Gemisch von Kieselsäure und Kohle umsetzend einwirken sollen, ist eine sehr unbestimmte Sie hängt wesentlich von der Güte des Materials ab, aus dem die Porzellanröhre besteht und kann schwer kontrolliert werden. Ausserdem hat sie manchen missglückten Versuch zur Folge, indem man so hohe Temperaturen nicht ohne Gebläse erreichen und mit demselben sehr leicht überschreiten kann, wobei dann die Porzellanröhre durchschmilzt. Oder man bleibt ein Weniges unter dieser Temperatur, dann ist der Versuch ebenfalls erfolglos. Der Hauptübelstand ist eben der, dass man nicht im Stande ist, den Verlauf der Umsetzung zu beobachten. Aus diesem Grunde fehlt die Möglichkeit, korrigierend eingreifen zu können. Der Erfolg oder Misserfolg zeigt sich erst nach vollendeter Ausführung.

Sabatier leitet Schwefelwasserstoff über krystallisiertes

Silicium in der Weissglut und giebt selbst an, nur ein Gemisch von Siliciumsulfid und Silicium bekommen zu haben. Nach seiner Methode ist es also überhaupt nicht möglich, ein einigermassen reines Präparat darzustellen.

Berzelius lässt Schwefeldampf auf erhitztes Silicium einwirken, welches schon vorher auf Weissglut gebracht war, also die Eigenschaften des krystallisierten angenommen hat. Damit ergeben sich die Übelstände der Methode von Sabatier.

Er erzielt, wie er auch selbst angiebt, ein durch unzersetztes Silicium stark verunreinigtes Siliciumsulfid. Ausserdem ist man bei dieser Methode, wenn sie in einer Glasröhre durchgeführt wird, an kleine Mengen gebunden, oder man muss, will man grössere Quantitäten darstellen, Porzellanröhren verwenden und damit darauf verzichten, den Verlauf der Umsetzung verfolgen zu können.

Die neu angegebene Darstellungsart zeichnet sich den oben besprochenen gegenüber dadurch aus, dass die Umsetzung von Anfang bis zu Ende genau verfolgt werden kann. Man ist dadurch in die Lage versetzt, je nach der Heftigkeit der Reaktion die Temperatur korrigieren zu können. Ausserdem wird, indem man durch Zusammenschmelzen des Siliciums mit dem Schwefef eine Entmischung der beiden Substanzen beim Eintragen vermeidet, damit eine fast quantitative Umsetzung der Reagenzien, namentlich des Siliciums erreicht. Das Verbrennen von gebildetem Siliciumsulfid verhindert man dadurch, dass man die Reaktion durch partielles Eintragen des Reaktionsgemisches mildert, und in einem Röhrentiegel, der eine sauerstofffreie Schwefelatmosphäre zu erzeugen gestattet, ausführt. Das trotzdem mit in die Höhe gerissene Siliciumsulfid spült der zurückfliessende Schwefel wieder in den Tiegel.

Lautet die Anforderung auf ganz chemisch reines Siliciumsulfid, so bietet die Sublimation keine Schwierigkeiten, da sie mit ganz einfachen, in jedem Laboratorium befindlichen Hilfsmitteln ausgeführt werden kann.

Es dürfte somit die neuangegebene Methode den früheren sowohl an Einfachheit und Sicherheit der Durchführung als auch ganz besonders an Ausbeute überlegan sein.

III. Darstellung von Siliciumchlorid.

In der Litteratur sind folgende Methoden angegeben:

1. Berzelius[1]) giebt an, dass wasserstoffhaltiges Silicium, wenn es ganz rein ohne Rückstand im Chlorstrom verbrennt;

2. Nach Wöhler[2]) verbrennt krystallisiertes Silicium beim schwachen Glühen im Chlorstrom zu Siliciumchlorid;

3. Ebelmen[3]) verwendet als Ausgangsmaterial ein ausgeglühtes Gemisch von gefällter Kieselsäure und Kienruss mit Öl und leitet Chlor in der Rotglut darüber. Im Prinzip stammt diese Methode von Oerstedt[4]);

4. Lothar Meyer[5]) zieht fein gepulverte Holzkohle dem Kienruss vor;

5. Deville[6]) lässt Salzsäuregas bei höherer Temperatur auf dasselbe Gemenge wirken;

6. Weber[7]) stellt Siliciumchlorid dar, indem er Kieselsäure im Chlorstrom auf sehr hohe Temperatur erhitzte, oder den Dampf von Phorphorpentachlorid auf Kieselsäure (auch Quarz) einwirken liess;

7. Faure[8]) bringt in einem Gasofen, in welchem die Flammen von oben nach unten die Kieselsäure durchstreichen, diese auf die geeignete Temperatur, dreht dann das Gas ab und leitet von unten nach oben eine Mischung von Salzsäuregas und Naphtalindampf hindurch;

8. Warren[9]) schlägt vor, Siliciumeisen mit 15 % Silicium in der Wärme mit Chlor zu behandeln. Es bildet sich Eisenchlorid und Chlorsilicium, welche wegen ihrer verschiedenen Flüchtigkeit leicht zu trennen sind.

---

[1]) J. B Berz. 4 pag. 91.

[2]) Handwörterbuch d. Ch. von Dr. Fehling X pag. 738.

[3]) Ann. ch. phys. [3] 16 pag. 129; Ann. chem. 57 pag. 332; Schnitzler, Dingl. pol. J. 211 pag. 485.

[4]) J. B. Berz. 6 pag. 119.

[5]) Ann. d. Chem. 270 pag. 238.

[6]) Ann. Chim. Phys. (3) 42 pag. 23.

[7]) Ann. Phys. 112 pag. 619; J. B. 1861 pag. 148; Ann. Phys. 107 pag. 375; J. B 1859 pag. 77.

[8]) Compt. rend. 107 pag. 339; Ber. 21 pag. 706c.

[9]) Chem., Ber. 22 pag. 657; News 60 pag. 158.

9. Nach Troost und Hautefeuille[1]) erhält man Siliciumchlorid, wenn man Borchlorid über Kieselsäure leitet, die auf Halbrotglut erhitzt ist.

$$4\ Bo\ Cl_3 + 3\ Si\ O_2 = 3\ Si\ Cl_4 + 2\ Bo_2\ O_3$$

10. Gattermann[2]) verwendet das bei seiner Siliciumdarstellung (Reduktion von Kieselsäure durch Magnesium unter Beimischung von Magnesia) erhaltene Rohprodukt. Dasselbe wird in einem Verbrennungsofen mässig erwärmt (300—310°; die Flammenspitzen dürfen die Eisenrinne nur berühren) und trockenes Gas darüber geleitet. Erhitzt man aber zu stark, so bildet sich durch Einwirkung des Chlors auf die Magnesia Sauerstoff, welcher dann das Silicium zu Kieselsäure oxidiert.

A. Verfahren zur Darstellung von Siliciumchlorid.

In der Erwartung, dass das Reaktionsgemisch von der Siliciumdarstellung, da es doch amorphes Silicium enthält, eine sehr gute Ausgangssubstanz für Herstellung von Siliciumchlorid sei, wurde der erste diesbezügliche Versuch folgendermassen angeordnet (Fig. 10):

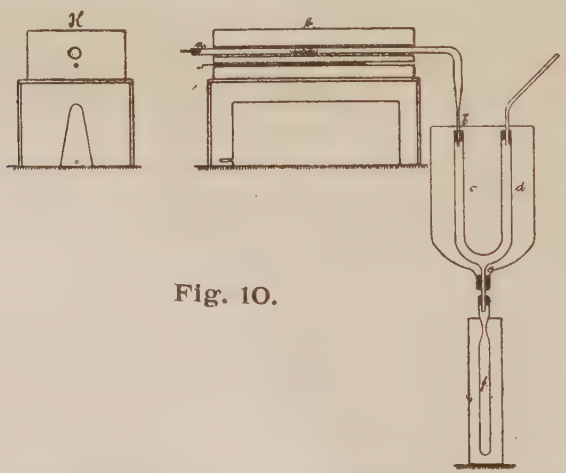


Fig. 10.

In die an einem Ende ausgezogene und recktwinklig umgebogene Verbrennungsröhre a brachte ich ein mit dem

[2]) Ann. ch. phys. (5) 7 pag. 476.
[1]) Ber. 22 pag. 188; Ber. 27, 2 pag. 1945.

Reaktionsgemisch gefülltes Platinschiffchen. Das Ende der Verbrennungsröhre war mittelst eines Korkes in den Schenkel c des Uförmig gebogenen Kühlers eingesetzt. Der zweite Schenkel des Kühlers wurde mit einem ins Freie führenden Gasableitungsrohr versehen. Der Ansatz des Kühlers mündete in die zum Zuschmelzen vorbereitete Einschlussröhre f Der Uförmige Kühler und die Röhre f steckten in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz. Die Erhitzung erfolgte vermittelst des doppelt durchbohrten Kupferblockes K (Seite 38) und wurde erst dann begonnen, als die Luft aus dem gesammten Apparat durch das bei a eintretende Chlor verdrängt war.

Aber obwohl nur ein ganz langsamer Chlorstrom zur Anwendung gekommen und die Temperatur ganz allmählich auf 510° gestiegen war, trat keine Kondensation von Siliciumchlorid ein. Dagegen zeigte sich an dem äusseren Ende der Chlorableitungsröhre, die mit ihrer Mündung auf einem feuchten Brett aufgelegen hatte, ein dicker weisser Beschlag von Kieselsäure. Der Rückstand im Schiffchen war an der Oberfläche weiss, zeigte im Innern aber noch seine ursprüngliche Farbe.

Der Grund dieser Erscheinung dürfte in Folgendem liegen: Durch das Erwärmen wurde das vom Reaktionsgemisch absorbierte Fluorsilicium frei und verdünnte das etwa gebildete Siliciumchlorid derartig, dass es nicht mehr kondensiert werden konnte. Ausserdem schien auch durch das Fluornatrium das Silicium derart eingeschlossen zu sein, dass es teilweise der Einwirkung des Chlors entzogen war. Das Reaktionsgemisch ist also absolut ungeeignet als Ausgangsmaterial für die Siliciumchloriddarstellung.

Ich ging deshalb beim folgenden Versuch von reinem Silicium aus und brachte davon soviel in eine Verbrennungsröhre, dass über der Füllung noch ein kleiner Kanal blieb. Die Erhitzung erfolgte in einem Verbrennungsofen auf einer eisernen Rinne und zwar mit ganz kleinen Flammen, so dass die Eisenrinne kaum zum Glühen kam. Gleichzeitig wurde ein ganz trockener mittelstarker Chlorstrom durch das Rohr geleitet Zum Schlusse liess ich dann die Temperatur bis zur dunklen Rotglut steigen, um noch die letzten Reste zur Verbrennung zu bringen. Als Rückstand verblieb

nur die Verunreinigung des Siliciums, die Kieselsäure. Das Gewicht des gewonnenen Siliciumchlorids blieb 2 % hinter der berechneten theoretischen Menge zurück.

Die Ausbeute entspricht der Reinheit des Siliciums und ist unabhängig von der Temperatur, bei welcher die Umsetzung vorgenommen wird, wenn dieselbe nur die helle Rotglut nicht erreicht.

Diese Darstellungsweise führt, wie leicht einzusehen, relativ rasch zu einer grösseren Menge von Siliciumchlorid.

B. Zusammenfassender Vergleich der in der Litteratur angegebenen Methoden.

Als zweckmässige Darstellungsweisen kommen infolge der komplizierten und schwierigen Durchführung die Methoden von Ebelmen, Oerstedt, Faure, Warren, Deville, Troost und Hautefeuille und Lothar Meyer ausser Betracht. Durch die Möglichkeit der Herstellung grösserer Mengen von amorphem oder krystallinischem Silicium werden die von Berzelius und Wöhler angegebenen Umsetzungen zu wirklich bequemen Darstellungsmethoden.

Obgleich es scheinen könnte, als ob die Gattermann'sche Methode an Einfachheit nichts zu wünschen übrig liesse, haben doch vielfache Versuche, die von Studierenden im anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden zu verschiedenen Zeiten ausgeführt wurden, gezeigt, dass die Ausbeuten an Siliciumchlorid trotz sorgfältiger Einhaltung der vorgeschriebenen Bedingungen sehr unbefriedigend waren

IV. Sulfosilikate.

Wöhler[1]) hat das Sulfosilikon $H_8 Si_4 S_5$, eine Polythiokieselsäure, dargestellt.

Die Ortho- und Meta-Thiokieselsäure sind unbekannt. Im Folgenden ist versucht worden, einige Salze dieser unbekannten Säuren darzustellen.

A. Darstellung von Natrium-, Magnesium-, Aluminium- und Eisensulfosilikat.

Der Ausgangsgedanke für die Darstellung der Sulfosilikate war folgender:

Da amorphes Silicium sich schon bei gelinder Wärme mit Schwefel verbindet und auch durch Zusammenschmelzen von Natrium mit Schwefel sich Natriumsulfid darstellen lässt, so wäre es nicht unwahrscheinlich, das vorgesteckte Ziel zu erreichen durch Zusammenschmelzen eines Gemisches dieser drei Substanzen. Es sollten dabei zuerst $Si S_2$ und $Na_2 S$ entstehen, welche dann weiter unter Bildung von $Na_2 Si S_3$ aufeinander einwirken sollten.

Ein in diesem Sinne angestellter kleiner Vorversuch, bei welchem ein möglichst inniges, nach der Formel $Na_2 Si S_3$ berechnetes Gemisch (es kam hierbei noch Si (unr.) zur Verwendung) in einem Rosetiegel unter Einleiten von Wasserstoff erhitzt wurde, lehrte, dass die Reaktion bei noch relativ niederer Temperatur schon sehr heftig war, so dass ein Teil des Gemisches herausgeschleudert wurde. Die Masse im Tiegel sah schwarz aus und war stark blasig. Es schien sich $Na_2 Sx$ gebildet zu haben, dem das Silicium noch mechanisch beigemengt war. Um das Gemenge noch zur Umsetzung zu bringen, schmolz ich es unter Einleiten von Wasserstoff im Hempel'schen Ofen, wobei jedoch Silicium fortging, indem es einen weissen, flaumigen Beschlag von Kieselsäure am Deckel bildete. Als Rückstand blieb im Tiegel eine schwarze, blasige Masse.

[1]) Ann. d. chem. 127 pag. 257.

In dem Gedanken, die Reaktionstemperatur bei dieser kleinen Vorprobe noch nicht erreicht zu haben, ist eine Reihe von Versuchen zur Darstellung von $Na_2 Si S_3$, $Mg Si S_3$ und $Fe Si S_3$ ausgeführt worden, wobei die drei betreffenden Körper innig gemischt in einen hellrotglühenden hessischen eingetragen worden waren.

Bei den Analysen dieser Körper aber kam man immer nur auf 80 – 90 %. Ausserdem liessen sie jedesmal einen wesentlichen Verlust von Silicium erkennen.

Sowohl dieses Nichtstimmen der Analysen, als auch der scheinbare Verlust an Silicium bildete die Hauptveranlassung, den Auslaugeprozess des Reaktionsgemisches von der Siliciumdarstellung genau zu verfolgen (siehe Seite 15). Das Resultat dieser Untersuchung ist bereits bekannt.

Da nun inzwischen das 23prozentige Siliciumsulfid (Seite 41) und das Magnesiumsulfid (Seite 35) dargestellt war, wurde versucht, gleich die Sulfide als Ausgangsmaterial zu benützen und dieselben durch Zusammenschmelzen zur Umsetzung zu bringen.

Zuerst stellte ich einen Versuch im Kleinen an. Die quantitativ nach der Formel $Mg Si S_3$ gemischten Substanzen erhitzte ich unter Einleiten von trockenem Wasserstoff in einem Hempel'schen Ofen so hoch wie möglich. Nach einstündigem Erhitzen war die Masse wohl zusammengebacken, sonst aber unverändert geblieben.

Den Grund des Misserfolges glaubte ich in der zu niederen Temperatur suchen zu müssen, und fasste den Entschluss, die Reaktion in grösserem Massstabe im Gebläseofen durchzuführen. Es sollte dabei das erwähnte Gemenge in einem Porzellanrohr auf einem Schiffchen in der Weissglut zusammengeschmolzen werden. Da aber mit Porzellanschiffchen infolge des Zusammenschmelzens der Glasur schon ungünstige Erfahrungen gemacht worden waren, so stellte ich mir solche aus Kohle her.

Als Ausgangsmaterial hierzu verwendet man am besten Bambusstöcke von 3—4 cm Durchmesser und sägt davon Stücke in der Länge von 10—15 cm ab. Als Endpunkte werden womöglich Knoten verwendet. Von diesen Stücken hobelt man auf der den natürlichen Rillen gegenüberliegen-

den Seite eine Schicht ab, ca. $^1/_3$ des Durchmessers. Diese so vorbereiteten Stücke bringt man in einen grossen Thontiegel, giebt soviel Holzkohlenpulver zu, dass sämmtliche bedeckt sind und klopft dann das Pulver fest. Der Tiegel wird gut zugedeckt und ganz langsam auf helle Rotglut gebracht. Nach dem Erkalten findet man die teilweise verzerrten Kohlenschiffchen, von welchen die unbrauchbaren Teile mit einer Laubsäge entfernt werden.

Auf einem solchen Schiffchen wurde das oben erwähnte Gemisch von Mg S und $Si S_2$ in einer Porzellanröhre, durch welche Wasserstoff geleitet wurde, auf Weissglut gebracht. Während des Erhitzens entwickelte sich massenhaft Schwefelwasserstoff. Nach zweistündiger Innehaltung dieser Temperatur liess ich im Wasserstoffstrom erkalten. Die erhoffte Umsetzung war aber nicht eingetreten, da ein grosser Teil Siliciumsulfids wegsublimiert war und sich an den Wänden der Porzellanröhre festgesetzt hatte. Die Masse auf dem Schiffchen sah wieder nur zusammengebacken aus. In der Meinung, dass das Siliciumsulfid wegsublimierte, bevor es in Reaktion getreten war, kehrte ich zur ersten Idee, durch Zusammenschmelzen der drei Ausgangssubstanzen die Sulfosilikate zu bekommen, zurück. Die Misserfolge bei den diesbezüglichen früheren Versuchen konnten ja an dem unreinen Silicium gelegen haben und waren somit nicht als massgebend anzusehen.

Der nächste Versuch galt der Darstellung des Aluminiumsulfosilikates. Es war nämlich hierbei am leichtesten eine innige Mischung der Ausgangsmaterialien herzustellen, wenn man an Stelle von reinem Aluminium eine Aluminiumsiliciumlegierung von beispielsweise 16,5 % Siliciumgehalt verwendet und dieselbe in gefeiltem Zustande mit den erforderlichen Mengen Silicium und etwas überschüssigem Schwefel (nach der Formel $Al_4 (Si S_4)_3$ berechnet) innig mischt. Dieses Gemenge wurde portionsweise in eine stark glühende Retorte (Fig. 7, ohne Wasserkühlung) eingetragen, nachdem durch Schwefel die Luft aus derselben verdrängt war. Die jeweilige Reaktion war sehr heftig und konnte ganz deutlich gehört werden. Nach dem Erkalten fand sich in der Retorte eine stark nach Schwefelwasserstoff riechende

durchgeschmolzene graue Masse, die beim Zerkleinern einige Drusen aufwies, in welchen man mit Hilfe einer Lupe Kryställchen wahrnehmen konnte.

Beim Zusammenbringen mit Wasser zersetzte sich die Substanz unter heftiger Schwefelwasserstoffentwickelung und unter Ausscheidung von Kieselsäure und Thonerde. Es mussten also offenbar die drei Substanzen, Aluminium, Silicium und Schwefel in chemische Verbindung mit einander getreten sein.

Die Analyse wurde analog den früheren Bestimmungen durchgeführt. Bei Untersuchung der Niederschläge fand sich aber, dass die Thonerde noch durch Kieselsäure verunreinigt war und umgekehrt. Dieselben schloss ich noch einmal mit Soda auf und bestimmte so die Korrektionswerte. Es ergab sich folgende Zusammensetzung:

S (als H_2S)	52,7	52,61
Si (als SiO_2)	11,41	11,33
Al	25,71	29,79
	89,82 %	89,73 %

Aus diesen Werten konnte keine Formel für ein Sulfosilikat abgeleitet werden. Ausserdem fehlten rund 10 %. Es lag die Vermutung nahe, dass dieser Rest Sauerstoff sei. Über den Grund seiner Anwesenheit aber bot sich bis jetzt kein Anhaltspunkt.

Bei einem zweiten Versuch wurde eine 22,5 prozentige Legierung verwendet, da auf diese Weise die Mischung noch inniger herzustellen ist. Ausserdem kam der auf Seite 44 beschriebene Röhrentiegel zur Anwendung, da sich wieder der in der Röhre befindliche geschmolzene Schwefel unliebsam bemerkbar machte.

Aber obwohl dieselbe Temperatur wie beim vorigen Versuch im Tiegel geherrscht hatte, erhielt ich diesmal keine durchgeschmolzene, sondern nur eine gefrittete weissgraue Masse, welche bei der Untersuchung eine grosse Menge von unzersetztem Silicium aufwies. Der Grund hierfür lag in der auf Seite 22 dargelegten Thatsache, dass das aus einer 22,5 prozentigen Aluminiumsiliciumlegierung erhaltene Silicium bedeutend reaktionsträger ist.

Es wurde deshalb der Versuch ein drittes und ein viertes Mal mit einer 16,5 prozentigen Legierung nach

genau denselben Gesichtspunkten wiederholt, aber eben so wenig ein reines Präparat erzielt wie beim ersten Versuch. Das Reaktionsprodukt beim dritten Versuch zeigte an der Oberfläche eine dunklere Farbe als im Inneren. Beide Schichten wurden getrennt analysiert, ergaben aber im Wesentlichen dieselbe Zusammensetzung.

	Obere Schicht	
S (als H_2S)	47,73	47,81
S (ausgeschieden)	3,98	3,91
Si (als SiO_2)	41,46	14,47
Al	22,8	22,89
	88,97 %	89,08 %
	Untere Schicht	
S (als H_2S)	51,05	50,96
S (ausgeschieden)	1,22	1,24
Si (als SiO_2)	14,24	14,31
Al	22,21	22,63
Fe	0,82	0,48
	89,54 %	89,62 %

Dieser Körper hat somit abermals einen Sauerstoffgehalt von rund 10 % in beiden Schichten.

Am Schlusse des vierten Versuches, bei welchem die Substanzen nach der Formel $Al_2(SiS_3)_3$ gemischt waren, wurde die Temperatur nach vollendetem Eintragen noch etwas gesteigert. Nach dem Erkalten befand sich in der Porzellanröhre ein weisses Sublimat, welches der Analyse nach folgende Zusammensetzung hatte:

Si (als SiO_2)	17,35	17,3
S (als H_2S)	39,65	39,52
S (ungeb.)	42,96	43,16
	99,96 %	99,98 %

Das Sublimat war also eine Masse, welche rund aus 57 % Siliciumsulfid und 43 % Schwefel bestand.

Die Analyse der geschmolzenen Masse im Tiegel ergab folgende Werte:

S (als H_2S)	53,4	53,39
Al	34,0	34,12
Si (als SiO_2)	3,11	3,06
	90,51 %	90,57 %

Also abermals ungefähr 10 % Sauerstoff.

Wenn nun auch das verwendete Silicium einen geringen Prozentgehalt an Kieselsäure enthielt, so wurde derselbe infolge der Verdünnung mit Schwefel und Aluminium doch beträchtlich vermindert. Es musste also während des Versuches eine Sauerstoffaufnahme stattgefunden haben. Dieselbe findet ihre Erklärung darin, dass das Aluminium bei den zu den Versuchen angewendeten Temperaturen ein starkes Reduktionsmittel ist und infolgedessen die inneren Tiegelwände reduzierte. Der Augenschein rechtfertigte diese Annahme, indem die vom Regulus berührten Stellen des Tiegels ganz dunkel aussahen. Es folgt hieraus, dass reines Aluminiumsulfosilikat nur in einem Kieselsäure freien Gefäss dargestellt werden kann.

Ausserdem legte die Bildung des Sublimates die Vermutung nahe, dass das Aluminiumsulfosilikat bei hohen Temperaturen unbeständig ist und Siliciumsulfid abgiebt. Klarheit über diesen Punkt sollte folgende Untersuchung bringen:

Auf einem Kohleschiffchen wurden ungefähr 5 gr von dem Aluminiumsulfosilikat, dessen Analyse auf Seite 58 angegeben ist, in einer Porzellanröhre auf Weissglut während 30—35 Minuten erhitzt, indem man gleichzeitig Wasserstoff zum Ausschluss der Luft durchleitete.

Nach dem Zerschlagen der Röhre befand sich ein gelbliches Sublimat an den Wänden und auf dem Schiffchen eine geschmolzene metallisch krystallinisch aussehende graue Masse, die noch stark nach Schwefelwasserstoff roch.

Analyse des Rückstandes

Es mussten hier abermals die Niederschläge noch einmal mit Soda aufgeschlossen werden

S (als H_2S)	46,88	46,92
Si (als SiO_2)	7,78	7,85
Al	31,32	31,26
	86,01 %	86,03 %

Analyse des Sublimates.

S (als H_2S)	8,5	8,36
Si (geb.)	2,89	3,06
SiO_2	87,52	87,41
Al	1,08	1,01
	99,99 %	100,05 %

Die beiden Analysen zeigen, dass der Hauptsache nach Siliciumsulfid fortgegangen war und naturgemäss eine an Aluminium und Sauerstoff reichere Substanz zurückblieb.

Dieser Versuch hat somit dargethan, dass die Sulfosilikate des Aluminiums thatsächlich unbeständig sind und beim Erhitzen Siliciumsulfid abgeben. Diese Eigenschaft erinnert an das Verhalten der Karbonate der Schwermetalle, welche ebenfalls durch Glühen Kohlensäure verlieren. Besteht nun wirklich die Analogie, so müsste die Darstellung eines reinen Alkalisulfosilikates, welches wahrscheinlich beständiger sein wird, gelingen. Dies war das Ziel des nächsten Versuches.

Da die Einwirkung sowohl von Natrium als auch von Silicium auf Schwefel in der Glühhitze äusserst heftig ist und ausserdem das Natrium sich sehr schlecht mischen lässt, so hielt ich es für angemessen, die Sulfide dieser beiden Substanzen als Ausgangsmaterialien zu verwenden.

Die Reduktion des Natriumsulfates zu Natriumsulfid durch Wasserstoff lieferte ein zu unreines Präparat. Ich war also gezwungen, das Natriumsulfid durch Zusammenschmelzen von Natrium mit Schwefel darzustellen. Bei Durchführung dieser Reaktion in einem gewöhnlichen Tiegel würde sich aber derselbe Übelstand geltend machen wie beim Aluminium, nämlich dass das Natrium reduzierend auf die Tiegelwände wirken und ein durch Sauerstoff verunreinigtes Präparat als Resultat liefern würde. Es blieb also nichts übrig, als diese Reaktion in einem Kohletiegel vorzunehmen. Die Analyse der Substanz eines käuflichen Kohletiegels ergab aber einen Gehalt von 4,4 % Kieselsäure. Dieser schien zu hoch für meinen Zweck, weshalb ich mir selbst einen Kohletiegel folgendermassen herstellte:

Man rührt Stärkekleister, Holzkohlenpulver und Wasser zu einem steifen Brei zusammen und bestreicht mit demselben die Innenseiten von kleinen hessischen Tiegeln mit einer ca 3 mm dicken Schicht. Hierauf werden dieselben im Trockenschrank bei 110—120° getrocknet, mit kleinen Holzkohlenstückchen angefüllt und geschlossen bei Rotglut ausgeglüht. Um nun die dadurch entstandenen Bläschen und freiliegenden Stellen ebenfalls mit Kohle zu überziehen, giesst man in die Tiegel eine konzentrierte Zuckerlösung

und beschleunigt das Eindringen der letzteren in die kleinen Poren dadurch, dass man die Tiegel so lange in einem luftleeren Exsiccator stehen lässt, bis keine Luftbläschen mehr aufsteigen. Nach diesen Operationen folgte dann wieder das Trocknen und Ausglühen wie oben.

In einem so vorbereiteten Tiegel stellte ich das Natriumsulfid dar, indem ich in denselben bei Rotglut ein Gemenge von Natrium mit überschüssigem Schwefel portionsweise eintrug. Die Reaktion war sehr heftig. Nach dem Erkalten sah die geschmolzene Masse braunschwarz aus.

	Analyse	
SiO_2	0,75	0,7
S (ausgeschieden)	23,55	23,49
S (als H_2S)	31,00	31,08
Na	44,64	44,66
	99,94 %	99,98 %

Wie zu erwarten war, hatte sich ein beträchtlicher Teil des Na_2Sx gebildet. Der Kieselsäuregehalt war unbedeutend.

Zur Darstellung von Na_2SiS_3 wog ich die theoretisch erforderlichen Mengen von dem eben erhaltenen Schwefelnatrium und dem 57 prozentigen, nur durch Schwefel verunreinigten Siliciumsulfid (Seite 59) ab. Zuerst brachte ich das Schwefelnatrium in einem Porzellantiegel über einem Bunsenbrenner zum Schmelzen und gab dann erst zu der geschmolzenen Masse unter kräftigem Umrühren die gewogene Menge Siliciumsulfid. Die Erhitzung wurde so lange fortgesetzt, bis kein Schwefel mehr aus dem zugedeckten Tiegel herausbrannte. Nach dem Erkalten im Exsiccatorbefand sich im Tiegel eine braunschwarze Masse, die mit Wasser zusammengebracht lebhaft Schwefelwasserstoff entwickelte. Sie löste sich vollständig in Wasser, aus welchem sich auf Zusatz von Säure kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelte. Die beiden Sulfide mussten sich also wie erhofft umgesetzt haben.

Die Analyse

S (als H_2S)	51,2	46,2
S (ausgeschieden)	4,2	9,06
Si (als SiO_2)	16,1	16,08
Na	28,4	28,47
	99,7 %	99,81 %

wies auf chemisch reines Natriumsulfosilikat Na_2 Si S_3 hin. Die Vermutung, dass die Alkalisulfosilikate glühbeständig und somit rein darstellbar sind, fand durch diesen Versuch ihre Bestätigung.

Genau nach denselben Gesichtspunkten wurde die Darstellung des Eisensulfosilikates angestrebt. Als Ausgangsmaterialien sollten wieder die Sulfide zur Anwendung kommen.

Zu diesem Zweck stellte ich mir zuerst Schwefeleisen dar, indem ich reines Eisenblech, in Schnitzel geschnitten, mit überschüssigem Schwefel gemischt in einen hellrotglühenden hessischen Tiegel portionsweise eintrug. Nach dem Erkalten fand sich ein gut durchgeschmolzener Regulus.

	Analyse	
S (als H_2 S)	33,14	33,06
Fe	66,32	66,47
	99,46 %	99,53 %

Der auf Hundert fehlende Rest ist Kohlenstoff vom Eisen herrührend und Spuren von Kieselsäure aus dem Tiegelmaterial stammend. Das so dargestellte Schwefeleisen enthält also noch 8,5 % nicht umgesetztes überschüssiges Eisen.

Ein Vorversuch bezüglich der zur Darstellung von Eisensulfosilikat anzuwendenden Temperatur zeigte, dass das Gemisch der beiden Sulfide im Hempel'schen Ofen nicht ohne Anwendung von Gebläse zum Schmelzen gebracht werden konnte. Ich traf deshalb für den Hauptversuch folgende Anordnung: Das quantitative Gemenge von Schwefeleisen und Siliciumsulfid (und etwas Schwefel) brachte ich in einen Porzellantiegel und gab noch so viel Schwefel darauf, bis derselbe ganz voll war. Dieser gut zugedeckte Tiegel wurde in einen grossen aus Thon gesetzt, der Zwischenraum zwischen den beiden Tiegeln mit Schwefel ausgefüllt und noch der Porzellantiegel selbst damit bedeckt. In den noch übrigen Raum über dem kleineren Tiegel brachte ich so viel kleine Holzkohlenstückchen, dass der Thontiegel auch ganz bis an den Rand gefüllt war und deckte ihn gut zu. Durch diese Anordnung war ich sicher, den Sauerstoff der Luft ganz auszuschliessen. Das Ganze wurde im Ofen (Fig. 5) mit Hilfe des Gebläses bis zur Weissglut erhitzt. Nach dem Erkalten befand sich im Porzellantiegel eine grau-

schwarze, durchgeschmolzene Masse, die mit Wasser zusammengebracht sehr schwach Schwefelwasserstoff entwickelte.

S (als H_2S)	37,9	37,83
S (ausgeschieden)	1,6	1,62
Si (als SiO_2)	3,55	3,60
Si (ungeb.)	0,36	0,32
Fe	56,71	56,80
	100,12 %	100,17 %

Die Werte entsprachen der Formel $FeSiS_3 + 7FeS$.

Wie vermutet, war der grösste Teil des Siliciumsulfids wegsublimiert und sass als weisse Kruste am Deckel des Porzellantiegels.

Auf Grund dieses Versuches und der Beobachtung des Verhaltens der Aluminiumsulfosilikate scheint die oben ausgesprochene Vermutung, dass die Sulfosilikate der Metalloxide im Gegensatz zu denen der Alkalien bei höheren Temperaturen unbeständig sind, berechtigt. Auch diese Analogie des Siliciums mit dem Kohlenstoff ist also unverkennbar.

Durch diese Untersuchungen dürfte die Existenzfähigkeit von Sulfosilikaten bewiesen sein. Ihre charakteristische Eigenschaft ist, dass sie mit Wasser zusammengebracht Schwefelwasserstoff entwickeln unter Bildung von Kieselsäure und Metalloxidhydrat.

Die zu Anfang dieser Arbeit aufgestellte Vermutung, dass der Schwefel in den Schlacken sich teilweise in Form von Sulfosilikaten befindet, erhält durch diese charakteristische Eigenschaft vollständige Berechtigung.

Weitere Beweise für meine Ansicht ergaben sich bei der quantitativen Analyse schwefelhaltiger Silikate, deren Ergebnisse ich im folgenden Abschnitt mitteile.

B. Quantitative Untersuchung von schwefelhaltigen Silikaten, Schlacken etc. auf ihren Gehalt an Sulfosilikaten.

Diese Untersuchungen erstreckten sich nach zwei Richtungen. Erstens wurde das Verhalten dieser Silikate beim Erhitzen im Chlorstrom studiert und zweitens wurden die enthaltenen Gase mittelst geeigneter Vorrichtungen herausgeholt und analysiert.

1. Verhalten von schwefelhaltigen Silikaten beim Erhitzen im Chlorstrom.

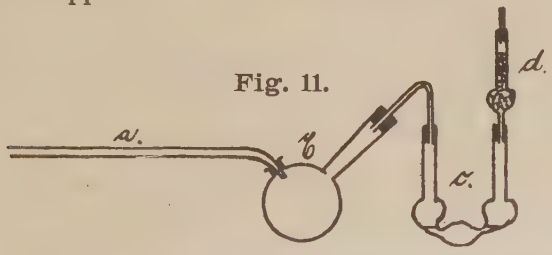
Bei Einwirkung von trockenem Chlorgas auf Aluminiumsulfosilikat konnte man schon in der Kälte beobachten, dass die Masse sehr lebhaft unter bedeutender Wärmeentwickelung reagierte. Es gingen dabei dicke weisse Nebel fort, die sich als S_2Cl_2 und $SiCl_4$ erwiesen. Es trat also eine Umsetzung nach folgender Gleichung ein:

$$2\,Me_{II}\,Si\,S_3 + 18\,Cl = 2\,Me_{II}\,Cl_2 + 2\,Si\,Cl_4 + 3\,S_2\,Cl_2.$$

Befinden sich nun wirklich Sulfosilikate in einer Substanz, so muss sie dementsprechend ein gleiches Verhalten zeigen, d. h. es muss sich im Sublimat nach Aufnahme mit Wasser Kieselsäure befinden.

Die Ausführung dieser Untersuchungen erfolgte in nachstehendem Apparat.

Fig. 11.



a ist eine etwa 30 cm lange Verbrennungsröhre, welche an einem Ende schräg umgebogen und ausgezogen ist. a ist in die Vorlage b luftdicht eingesetzt. Den Abschluss bildet die kleine Peligot'sche Röhre c, auf deren einen Schenkel das mit Glassplittern gefüllte Röhrchen d aufgesetzt ist.

Zum Versuch füllte ich in die Peligot'sche Röhre von d aus verdünnte Salzsäure, so dass die Glassplitter in d befeuchtet sind. a wurde zur Verhinderung von Aufbauchungen mit Drathnetz umwickelt. Die Erhitzung der in a befindlichen Substanz erfolgte in einem kleinen Verbrennungsofen und zwar vom Einleiten des Gases an gerechnet in der Dauer von 2 Stunden.

Die Analyse des Sublimates erstreckte sich nur auf die Bestimmung des Gewichtes von Kieselsäure, welches in folgender Weise ermittelt wurde: Ich spülte mit verdünnter Salzsäure den Inhalt der Vorlage, der Peligot'schen Röhre und des vorderen Teiles der Verbrennungsröhre — von der

Substanz ab — in eine Porzellanschale, dampfte auf dem Wasserbade ein und trocknete eine halbe Stunde im Trockenschrank bei 105—110°; nahm den Rückstand mit verdünnter Salzsäure auf, filtrierte, veraschte das Filter in einem Platintiegel und rauchte zweimal mit Flusssäure ab. Die Differenz des Gewichtes vor und nach dem Abrauchen ergab das Gewicht der Kieselsäure.

Um ganz sicher zu sein, dass das Sublimat nicht auch Kieselsäure aus den Glasgefässen enthielte, führte ich einen Gegenversuch ohne Substanz durch, der aber nichts ergab.

Auf die oben beschriebene Weise wurden der Reihe nach behandelt:

1. Ultramarin (vorher scharf getrocknet).

3 gr Substanz lieferten 3,4 mgr SiO_2, dies entspricht 5,21 mgr SiS_2 oder 0,174 % SiS_2.

2. Hochofenschlacke aus Kladno.

Bei dieser wie auch bei den folgenden Substanzen musste wegen des Wassergehaltes zuerst durch mässiges Erhitzen in trockenem H Cl-Strom getrocknet werden.

15 gr Substanz lieferten viel Wasser und 4,2 mgr SiO_2; dies entspricht 6,47 mgr SiS_2 oder 0,043 % SiS_2.

3. Älterer Lavastrom vom Vesuv.

15 gr Substanz lieferten viel Wasser und 0,7 mgr SiO_2; dies entspricht 1,073 mgr SiS_2 oder 0,007 % SiS_2.

4. Hochofenschlacke (sehr stark Ca S-haltig).

15 gr Substanz lieferten viel Wasser und 0,9 mgr SiO_2; dies entspricht 1,38 mgr SiS_2 oder 0,009 % SiS_2.

5. Kupferspurstein.

5 gr Substanz lieferten viel Wasser und 2,5 mgr SiO_2; dies entspricht 5,37 mgr SiS_2 oder 0,107 % SiS_2.

6. Hochofenschlacke aus Cainsdorf.

15 gr Substanz lieferten viel Wasser und 10,5 mgr SiO_2; dies entspricht 15,64 mgr SiS_2 oder 0,104 % SiS_2.

Durch diese Untersuchungen sind die Sulfosilikate sowohl im Ultramarin als auch in der Lava vom Vesuv und in Schlacken unzweifelhaft nachgewiesen. Wenn auch grössere Mengen nur in den industriell dargestellten Schlacken gefunden wurden, so ist immerhin wahrscheinlich, dass das Auftreten von Schwefelquellen in der Natur zum Teil in Zu-

sammenhang gebracht werden muss mit der Zersetzung von Sulfosilikathaltigen Gesteinen.

2. Untersuchung der von Schlacken eingeschlossenen Gase

Es war zu erhoffen, dass das Studium der von Schlacken eingeschlossenen Gase möglicherweise einen weitergehenden Aufschluss über die in den Schlacken enthaltenen Schwefelverbindungen geben würden. Es ist darum versucht worden, dieselben zu analysieren. Zur Untersuchung lag eine Hochofenschlacke aus Kladno in Böhmen vor.

Die Befreiung der eingeschlossenen Gase kann man auf zwei Wegen erreichen:

a. Bei gewöhnlicher Temperatur durch einfaches Bohren unter einer Sperrflüssigkeit;

b. durch Ausglühen im luftleeren Raum.

Das erste Verfahren versprach eine sekundäre Gasbildung resp. Zersetzung schon vorhandener Gase zu vermeiden. Nach dem zweiten Verfahren konnte man ein grösseres Quantum erwarten, vielleicht aber vermengt durch sekundäre Gase.

a. Gewinnung durch Bohren.

Die Schwierigkeit bei dieser Methode bestand darin, einen Apparat zu konstruieren, mit welchem man das Bohren und das Auffangen der Gase zu gleicher Zeit ausführen kann

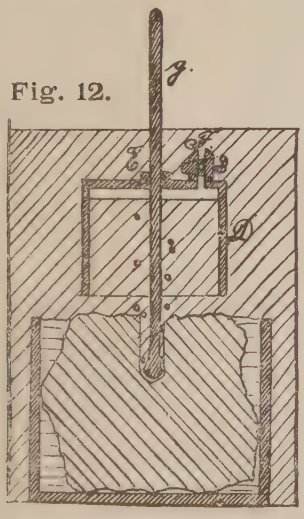


Fig. 12.

Diesen Anforderungen entspricht das in Fig. 12 dargestellte Instrument. Der gewöhnliche 30 cm lange und 1,2 cm dicke Steinbohrer G geht durch den Deckel des unten offenen Eisencylinders D und ist bei E gasdicht gelidert. D hat einen äusseren Durchmesser von 7 cm und einen inneren von 6,5 cm; die Höhe beträgt 9 cm. Die entbundenen Gase, welche längs des Bohrers in die Höhe steigen, werden in D aufgefangen. Bei F befindet sich ein einfacher Hahn zum Ab-

ziehen der Gase, welcher während des Bohrens durch einen Gummiring festgehalten werden muss.

Es wurde nun ein ungefähr pflastersteingrosses Stück erwähnter Schlacke behufs Austreibens der Luft unter Wasser ausgekocht und dann unter Wasser in einen Eisenstutzen eincementiert. Dieses Einbetten hat den Zweck, erstens das Schlackenstück stabil zu machen, um überhaupt bohren zu können, und zweitens durch die feste allseitige Einschliessung das Springen möglichst zu vermeiden. Dieses so vorbereitete Schlackenstück brachte ich in ein grosses Blechgefäss (Fig. 12) unter Wasser und bohrte es mit dem oben beschriebenen Instrument nach der gewöhnlichen Art des Steinbohrens an.

Bei der Ausführung dieser Operation waren viele mechanische Schwierigkeiten zn überwinden, da einesteils die Schlacke sehr hart und spröde war, und anderenteils man die Bohrstelle nicht sehen konnte, so dass ich mich durch Tasten behelfen musste.

Die in D aufgefangenen Gase füllte ich zuerst in eine Glasröhre und von da in eine Pipette über, um von Zeit zu Zeit die entbundene Menge beurteilen zu können.

Da selbst nach mehrtägigem Klopfen nur eine geringe Quantität Gas (nämlich 16 ccm) herausgebohrt wurde, nahm ich die Analyse desselben im „Apparat zur exakten Gasanalyse über Quecksiber von W. Hempel“ in zwei Portionen vor

Dieselbe ergab folgende Werte in Volum %:

	CO_2	O	CO	H
I	0,77	6,0	0,3	0
II	0,88	5,78	0,25	0

Das Wasser, nnter welchem die Bohrung ausgeführt worden war, reagierte stark alkalisch und entband beim kräftigen Umrühren sehr viel Gas. Es ist somit ein ganz beträchtliches Quantum verloren gegangen.

Hieraus lässt sich der Schluss ziehen, dass Wasser für diesen Zweck als Sperrflüssigkeit absolut ungeeignet ist und wohl Quecksilber zu empfehlen wäre. Die mechanischen Schwierigkeiten würden sich aber dadurch noch mehr steigern.

b. Gewinnung durch Ausglühen.

Es sollte hierbei durch Schmelzen der Schlacke zu einer dünnflüssigen Masse im luftleeren Raum ein vollständiges Austreten der eingeschlossenen Gase ermöglicht werden.

Zu diesem Zweck wurden 100 gr Schlacke, in Stücken von Erbsengrösse in eine ca. 125 ccm fassende Porzellanretorte gebracht, welche zum Zweck des allmählichen Anwärmens mit einer dünnen Lehmschicht überzogen war. Die Retorte wurde in den schon beschriebenen Ofen (Fig. 5) eingesetzt und dann mit einer Töpler'schen Luftpumpe verbunden. Ein zwischen Pumpe und Retorte eingeschaltetes gewogenes Chlorcalciumrohr sollte den Wassergehalt bestimmen lassen. Das Auspumpen der Retorte nahm immer einige Stunden in Anspruch, da an der gezackten Oberfläche der Schlackenstücke die letzten Luftteilchen fest anhafteten und ausserdem geringe Undichtigkeiten erst nach längerem Stehen des ausgepumpten Apparates erkannt werden konnten.

Nach diesen Vorbereitungen heizte ich die Retorte vorsichtig an und erhitzte zwei Stunden so stark als möglich, während dessen alle 10 Minuten die befreiten Gase in eine vorgelegte graduierte Glasröhre übergetrieben wurden. Zum Schluss brachte ich das Gebläse noch in Thätigkeit. Nachdem dasselbe 5—7 Minuten im Gange war, zeigte das Barometerrohr Undichtigkeit an d. h. die Retorte war durchgeschmolzen. Vor dem Eindringen der Luft hatte ich aber schon 84 ccm Glühgase in Sicherheit gebracht. In das Chlorcalciumrohr war Schwefel überdestilliert, somit konnte der Wassergehalt nicht bestimmt werden.

Da ein so grosses Quantum Gas zur Verfügung stand, wurde die Analyse nach der gewöhnlichen technischen Methode ausgeführt. Sie ergab in Volumprozenten:

$CO_2 + H_2S$	O	CO	H
94,29	1,31	2,02	0,86

Ein zweiter Versuch unter ganz gleichen äusseren Bedingungen mit 80 gr derselben Schlacke durchgeführt ergab 83,2 ccm Glühgase. Die Retorte schmolz wieder beim Einblasen der Luft durch.

Bemerkenswert bei diesem Versuch war, dass sich die Glasröhren und der Ballon der Töpler'schen Luftpumpe

schwarzbraun beschlugen und damit die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff anzeigten.

Den Gehalt an H_2S versuchte ich dadurch zu bestimmen, dass ich die Gase in eine mit einer sehr schwachen Jodlösung gefüllte Pipette trieb. Vollständig quantitativ konnte diese Trennung nicht sein, da jedenfalls auch Kohlensäure von der wässerigen Jodlösung mitabsorbiert wurde. Immerhin aber gestattet diese Bestimmung einen Überblick

Die Analyse, genau wie oben durchgeführt, ergab folgende Werte:

H_2S	CO_2	O	CO	H
57,45	33,9	0,72	1,7	0,8

Bei einem dritten Versuch glaubte ich das Durchschmelzen der Retorte dadurch verhindern zu können, dass ich die Lehmeinhüllung und damit ein Flussmittel für Porzellan in Wegfall kommen liess. Die übrigen Bedingungen blieben die gleichen. Aber auch diesmal wurde die Retorte beim Einblasen der Luft undicht. 57 gr Schlacke lieferten 43 ccm Glühgase.

Die Analyse, wie oben ausgeführt, ergab folgende Werte:

H_2S	CO_2	O	CO	H
46,95	40,5	0,7	1,68	0,81

Zusammenstellung der drei Glühgas-Analysen:

H_2S	94,29	57,45	46,95
CO_2		33,9	40,5
O	1,31	0,72	0,7
CO	2,02	1,7	1,68
H	0,86	0,8	0,81

Die Analysen konnten nicht übereinstimmende Werte ergeben, da, wie schon erwähnt, die Versuche zu verschiedenen Momenten unfreiwillig unterbrochen werden mussten.

Bei diesen Versuchen blieb als Rückstand eine geschmolzene, aber immerhin noch kleinblasige Masse, ein Zeichen, dass nicht sämtliche eingeschlossenen Gase erhalten wurden.

Diese Versuche drängten zu folgender Betrachtung: Selbst nach jahrelangem Liegen konnte also aus der Schlacke noch Schwefelwasserstoff durch einfaches Glühen erhalten werden.

Es bekommt dadurch die zu Anfang dieser Arbeit aufgestellte Vermutung, dass derselbe seine Entstehung der Zersetzung von Sulfosilikaten durch Wasser verdankt, einen weiteren Beweis. Es ist wohl anzunehmen, dass die Schlacke, welche jahrelang der Luft ausgesetzt war, sowohl mechanisch als auch chemisch Wasser aufgenommen hat. Durch den Schmelzprozess wurden die noch unzersetzten Sulfosilikate freigelegt und dem Einfluss des Wasserdampfes preisgegeben, wobei sich dann Schwefelwasserstoff entwickelte.

Hauptresultate der Arbeit.

1. Es sind leicht ausführbare Methoden zur Darstellung von beinahe chemisch reinem Silicium, Siliciumchlorid und Siliciumsulfid ausgearbeitet worden.

2. Es ist gezeigt worden, dass das Silicium genau wie der Kohlenstoff im Eisen ebenfalls in mehreren Modifikationen in seinen Legierungen mit dem Aluminium auftritt.

3. Es sind bisher unbekannte Sulfosilikate des Natriums, Eisens und Aluminiums dargestellt worden.

4. Es ist der Beweis erbracht, dass Sulfosilikate sowohl in den Schlacken, die bei metallurgischen Prozessen auftreten, als auch in der Natur, in der Lava der Vulkane, sich befinden.

Vorliegende Arbeit wurde im anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden ausgeführt.

Zum Schlusse sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Geheimen Hofrat Prof. Dr. W. Hempel für die ausserordentlich liebenswürdige Unterstützung und die mannigfachen Anregungen, die er mir bei Ausführung dieser Arbeit hat angedeihen lassen, meinen aufrichtigsten und wärmsten Dank auszusprechen.

Abgeschlossen Weihnachten 1898.